



**Joana Cláudia Navalhas Pereira**

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

## **Caracterização da higroscopicidade e proposta de processos de humidificação de discos de cortiça**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT/UNL

Co-orientador: Luís Cabrita, Responsável de Engenharia de Produto, Amorim&Irmãos  
Micael Dinis, Responsável de Engenharia de Processo, Amorim&Irmãos S.A./UI-Equipar

Júri: Presidente: Doutora Susana Filipe Barreiros, Professora Associada com Agregação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Doutor José Pedro Viegas Fernandes, Investigador do Departamento de Investigação e Desenvolvimento – Amorim Cork Research

Vogal: Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa



**Joana Cláudia Navalhas Pereira**

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

**Caracterização da higroscopicidade e  
proposta de processos de humedificação  
de discos de cortiça**

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa  
para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT/UNL

Co-orientadores: Luís Cabrita, Responsável de Engenharia de  
Produto, Amorim&Irmãos  
Micael Dinis, Responsável de Engenharia de  
Processo, Amorim&Irmãos S.A./UI-Equipar

Júri: Presidente: Doutora Susana Filipe Barreiros, Professora Associada com  
Agregação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Doutor José Pedro Viegas Fernandes, Investigador do  
Departamento de Investigação e Desenvolvimento –  
Amorim Cork Research

Vogal: Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor  
Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa

**Março 2018**



## **Caracterização da higroscopicidade e proposta de processos de humificação de discos de cortiça**

Copyright © Joana Cláudia Navalhas Pereira e Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



# AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas e entidades que tornaram possível esta dissertação.

Ao Grupo Amorim, UI-Equipar e Amorim Florestal – Ponte-Sôr, por me terem concebido esta oportunidade.

Ao meu orientador na faculdade, o Professor Mário Eusébio pela sua orientação e pelos incentivos de fazer sempre melhor.

Aos meus co-orientadores nas empresas, Micael Dinis e Luís Cabrita pela orientação e partilha de perspetivas e pela experiência do mundo de trabalho que me foi transmitida.

À equipa do laboratório da UI-Equipar por me terem tão bem acolhido, pelas risadas e histórias partilhadas ao longo destes meses.

Um agradecimento especial à Anabela Rodrigues, Edite Lino, Marina Neves, Margarida Rabita e Cidália Caetano.

Aos meus colegas da faculdade por todos os momentos passados, em especial às minhas duas colegas, amigas e companheiras de casa por tornarem tudo mais fácil ao longo destes anos.

Aos meus pais pelo apoio e dedicação que constantemente me oferecem e por acreditarem em mim.

Um obrigado muito especial à minha irmã, o apoio dela é e sempre será fundamental.

O meu sincero Obrigado a todos!





# RESUMO

A cortiça é uma matéria-prima natural, renovável e reciclável. Estas propriedades permitem que este recurso tenha uma multiplicidade de aplicações, sendo a produção de rolhas a atividade fulcral, devido à sua importância económica. Este produto natural tem sido amplamente estudado.

A presente dissertação foca-se na avaliação da humidade presente nos discos de cortiça, que tem influência no processo de colagem dos mesmos para produção de rolhas técnicas Twin-Top ®. Um baixo teor de humidade de disco pode comprometer a sua elasticidade e consequentemente propiciar quebras influenciando a percentagem de paragem das máquinas de colagem e/ou a deterioração da qualidade visual do produto final. Este estudo é composto por três fases.

Numa primeira fase efetuou-se uma comparação entre o método de medição de humidade dielétrico utilizado na fábrica e dois métodos gravimétricos, evidenciando as suas vantagens e limitações. O método dielétrico é o mais expedito e devolve valores razoáveis acima dos 2%.

Na segunda fase estudou-se o comportamento térmico da cortiça por TGA/DSC revelando que o início da degradação da cortiça ocorre entre 200-250°C.

Numa terceira fase submeteu-se os discos a ambientes artificiais no interior de uma câmara climática, com valores de HR a variar entre 20 e os 90% e temperaturas entre 20 e 70°C. Tal procedimento permite a construção de curvas de armazenamento de humidade, através das quais é possível analisar graficamente a evolução do teor de água com a variação da humidade relativa, bem como a presença do efeito histerético entre os fenómenos de adsorção e dessorção. Com este estudo ainda foi possível estudar as cinéticas de humidificação/desumidificação.

Conclui-se que com as condições extremas utilizadas na estufa de remoção de TCA, com os agravantes da viagem Ponte Sôr – Coruche e armazenamento em local quente e seco, os discos apresentam humidades muito baixas aquando da sua utilização na colagem. O estudo da cinética permite expor a vantagem de se humidificar os discos na U.I Equipar uma vez que estes rapidamente entram em equilíbrio quando sujeitos a condições de temperaturas altas e humidades baixas, como ocorre no Verão.

**Palavras-chave:** cortiça, amorim, humidade, isotérmica, higroscopicidade, estabilização, cinética.



# ABSTRACT

Cork is a natural, renewable and recyclable raw material. These properties allow this resource to have a diversity of applications, being the production of stoppers the main focus, due to its economic importance. This natural product has been extensively studied.

The present dissertation focuses on the evaluation of the moisture present in the cork disks, which influences their collage process to produce Twin-Top ® technical stoppers. A low disk moisture content may compromise its elasticity and consequently cause cracks which influence the stopping percentage of the collage machines and / or deterioration of the visual quality of the final product. This study is comprised of three phases.

In a first phase, a comparison was made between the dielectric humidity measurement method used in the factory and two gravimetric methods, presenting their advantages and limitations. The dielectric method is the most expeditious and gives reasonable values above 2%.

In the second phase, the thermal behaviour of the cork was studied by means of TGA / DSC, revealing that cork degradation begins between 200-250°C.

In a third phase, the disks were subjected to artificial environments inside a climatic chamber, with HR values varying between 20 and 90% and temperatures between 20 and 70°C. This procedure allows the construction of moisture storage curves, through which it is possible to graphically analyse the evolution of water content with relative humidity variation, as well as the presence of the hysteretic effect between the adsorption and desorption phenomena. With this study it was even possible to study the humidification / dehumidification kinetics.

It is concluded that with the extreme conditions used in the TCA removal chamber, with the aggravating effects of the Ponte Sôr-Coruche trip and storage in a warm and dry place, the disks display very low humidity when used for collage. The kinetic study reveals the advantage of humidifying the disks at U.I. Equipar, since they quickly come into equilibrium when subjected to conditions of high temperatures and low humidities, as ensues in summer.

**Key-words:** cork, amorim, moisture content, isotherm, hygroscopicity, stabilization, kinetics.



# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	A CORTIÇA	2
1.1.1	Indústria corticeira	2
1.1.2	O Sobreiro e o Montado	2
1.1.3	Descortiçamento	3
1.1.4	Estrutura celular	3
1.1.5	Constituição química da cortiça	4
1.1.6	Qualidade da Cortiça	4
1.1.7	2,4,6-tricloroanisol	5
1.1.8	A cortiça e o vinho	6
1.2	GRUPO AMORIM	6
1.2.1	Amorim Florestal	7
1.2.2	UI-Equipar	7
<b>2</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>9</b>
2.1	CLASSIFICAÇÃO DOS SÓLIDOS	9
2.2	HUMIDADE RELATIVA	9
2.3	TEOR DE ÁGUA	10
2.4	TRANSFERÊNCIA DE HUMIDADE NOS MATERIAIS POROSOS	10
2.5	VARIAÇÃO DA ÁGUA NA CORTIÇA	11
2.6	MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE HUMIDADE	12
2.6.1	Método gravimétrico	12
2.6.2	Método dielétrico	12
2.7	ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO	13
2.8	COMPORTAMENTO TÉRMICO	14
<b>3</b>	<b>DESCRIÇÃO PROCESSUAL: DISCOS E ROLHA TT</b>	<b>17</b>
3.1	PRODUÇÃO DOS DISCOS DE CORTIÇA	17
3.2	PROCESSO PRODUTIVO DA ROLHA TWIN-TOP	18
3.3	CONTROLO	19
3.3.1	Controlo ao corpo	19
3.3.2	Controlo ao disco	19
3.3.3	Controlo à rolha Twin-Top	20
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>21</b>
4.1	MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE HUMIDADE	21
4.1.1	Método da estufa	21
4.1.2	Método da balança	21
4.1.3	Método do higrómetro Aqua-boy	22
4.2	ANÁLISE TÉRMICA POR TGA/DSC	22
4.3	HUMIDADE DOS DISCOS DURANTE A PRODUÇÃO	22

4.4	ENSAIOS HIGROSCÓPICOS .....	23
4.4.1	<i>Ensaio Estático</i> .....	23
4.4.2	<i>Ensaio dinâmico</i> .....	24
<b>5</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....</b>	<b>27</b>
5.1	COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE HUMIDADE .....	27
5.1.1	<i>Estudo do método dielétrico</i> .....	27
5.1.2	<i>Comparação entre o método aqua-boy e estufa</i> .....	29
	.....	32
5.1.3	<i>Comparação entre o método aqua-boy e balança</i> .....	33
5.2	ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO .....	35
5.3	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VÁRIAS ETAPAS DE PRODUÇÃO DOS DISCOS NA HUMIDADE .....	38
5.4	ESTUDO DA CINÉTICA DE HUMIDIFICAÇÃO/DESUMIDIFICAÇÃO .....	40
5.4.1	<i>Humidificação</i> .....	40
5.4.2	<i>Desumidificação</i> .....	43
5.4.3	<i>Simulação das condições de T, HR da estufa de remoção de TCA</i> .....	46
5.5	ESTUDO DO EFEITO DA VENTILAÇÃO.....	48
5.6	ANÁLISE DAS CURVAS HIGROSCÓPICAS ATRAVÉS DE MODELOS MATEMÁTICOS.....	49
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO .....</b>	<b>57</b>
6.1	CONCLUSÕES .....	57
6.2	PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO.....	58
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>59</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>61</b>

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação da distribuição do montado [3].	2
Figura 1.2 – Microfotografia de cortiça natural obtida por microscopia eletrónica de varrimento [8].	4
Figura 1.3 - Organograma do Grupo Amorim[13].	6
Figura 2.1 - Diagrama psicrométrico [16].	10
Figura 2.2 - Representação genérica de um processo de adsorção/dessorção em condições isotérmicas [20].	13
Figura 2.3 – Degradação térmica de cortiça <i>Q. cerris</i> , <i>Q. suber</i> e floema de <i>Q. cerris</i> ; adaptado de [22].	15
Figura 2.4 – Curvas de DTG de <i>Q. cerris</i> , <i>Q. suber</i> e floema <i>Q. cerris</i> ; adaptado de [22].	15
Figura 3.1 – Diferentes classes de disco: de AA (esquerda), A1, A2, B e C(direita).	18
Figura 3.2 - Padrão da classe visual C.	20
Figura 4.1 – Balança Mettler Toledo MJ33.	22
Figura 4.2 – Câmara Climática	23
Figura 5.1 - Histogramas de frequência da distribuição da humidade do lado sem marca (S/MRC) e com marca (MRC) - classe C.	27
Figura 5.2 - Histogramas de frequência da distribuição da humidade do lado sem marca (S/MRC) e com marca (MRC) - classe A1.	28
Figura 5.3 - Análise estatística aos lados medidos para a classe A1 (A) e classe C (B); médias representadas nos gráficos.	29
Figura 5.4 – Histogramas da distribuição da humidade aqua-boy (AQB) vs estufa (EST): classe A1 (esquerda) e classe C (direita).	30
Figura 5.5 - Correlação entre a humidade medida pelo método aqua-boy e medida pelo método estufa: gamas baixa/média (A) e gama alta (B) – classe A1.	31
Figura 5.6 - Correlação entre a humidade medida pelo método aqua-boy e medida pelo método estufa: gamas baixa/média (A) e gama alta (B) – classe C.	32
Figura 5.7 - Correlação entre o método aqua-boy e o método balança para os discos de classe A (esquerda) e classe C (direita).	33
Figura 5.8 - Correlação entre a humidade medida pelo método aqua-boy e medida pelo método da balança: gamas baixa/média (A) e gama alta (B) – classe A1.	33
Figura 5.9 - Correlação entre a humidade medida pelo método aqua-boy e medida pelo método da balança: gamas baixa/média (A) e gama alta (B) – classe C.	34
Figura 5.10 - Termograma de cortiça, cortiça com barro e cortiça com prego.	36
Figura 5.11 – Termogramas TGA/DTG.	37
Figura 5.12 - Curvas obtidas na análise de calorimetria diferencial de varrimento para amostra de cortiça, cortiça com barro e cortiça com prego.	38
Figura 5.13 - Histogramas de frequência da distribuição da humidade: (A) Brocagem, (B) Retificação, (C) Escolha – classe A1, (D) Escolha – classe C, (E) Estufa – classe A1 e (F) Estufa – classe C.	39
Figura 5.14 – Valores observados e cinética estimada para humidificação a 40°C e 90% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo).	41
Figura 5.15 - Valores observados e cinética estimada para humidificação a 50°C e 90% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo).	42

Figura 5.16 - Valores observados e cinética estimada para desumidificação a 40°C e 20% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo).....	44
Figura 5.17 - Valores observados e cinética estimada para desumidificação a 50°C e 20% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo).....	45
Figura 5.18 - Valores observados e cinética estimada para as condições de operação de 70°C e 60% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo) – humidade inicial baixa.....	46
Figura 5.19 - Valores observados e cinética estimada para as condições de operação de 70°C e 60% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo) – humidade inicial alta. ....	47
Figura 5.20 - Valores observados e cinética estimada para diferentes condições de ventilação; classe A1 (cima) e classe C (baixo); T=40°C, HR=90%.....	49
Figura 5.21 – Curvas higroscópicas: classe A1 (A) e classe C (B). ....	50
Figura 5.22 - Variação da humidade do disco com a humidade relativa do ar a uma temperatura de 40°C; adsorção (cima) e dessorção (baixo) – classe A1.....	51
Figura 5.23 - Variação da humidade do disco com a humidade relativa do ar a uma temperatura de 40°C; adsorção (cima) e dessorção (baixo) – classe C. ....	51
Figura 5.24 – Curvas ajustadas dos valores estimados pelos modelos Dent e Empírico para: ads (cima) e des (baixo) – classe A1. ....	54
Figura 5.25 - Curvas ajustadas dos valores estimados pelos modelos Dent e Empírico para: ads (cima) e des (baixo) – classe C. ....	54
Figura 5.26 - Isotérmicas de adsorção e dessorção a 40°C segundo o modelo empírico. (A) Classe A1 e (B) Classe C.....	56
Figura A.1 - Fluxograma da produção dos discos e das rolhas TT. ....	61
Figura A.2 - Termograma TGA/DSC - amostra cortiça.....	62
Figura A.3 - Termograma TGA/DSC - amostra cortiça com barro. ....	63
Figura A.4 - Termograma TGA/DSC - cortiça com prego. ....	64
Figura A.5 - Variação das condições T,HR na abertura da câmara - ensaio a 70C,60%. ....	65
Figura A.6 - Variação das condições T,HR na abertura da câmara - ensaio a 40°C, 20%. ....	65
Figura A.7 - Variação das condições T,HR na abertura da câmara - ensaio a 50°C, 20%. ....	66
Figura A.8 - Variação das condições T,HR na abertura da câmara - ensaio a 40°C e 90% HR. ....	66
Figura A.9 - Variação das condições T,HR na abertura da câmara - ensaio a 50°C e 90% HR. ....	67



## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Condições de operação dos diferentes ensaios realizados para o mesmo procedimento. ....	24
Tabela 5.1 - Análise de variância (ANOVA) da distribuição da humidade no disco – classe C.....	28
Tabela 5.2 - Análise de variância (ANOVA) da distribuição da humidade no disco – classe A1.....	29
Tabela 5.3 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e estufa, gama baixa/média – classe A1. ....	31
Tabela 5.4 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e estufa, gama alta – classe A1.....	31
Tabela 5.5 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e estufa, gama baixa/média – classe C. ....	32
Tabela 5.6 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e estufa, gama alta – classe C. ....	32
Tabela 5.7 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e balança, gama baixa/média – classe A1. ....	34
Tabela 5.8 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e balança, gama alta – classe A1.....	34
Tabela 5.9 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e balança, gama baixa/média – classe C. ....	35
Tabela 5.10 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e balança, gama alta – classe C.....	35
Tabela 5.11 - Quadro resumo das humidades obtidas nas várias etapas de produção dos discos. ....	40
Tabela 5.12 - Parâmetros obtidos como ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem: 90%HR.....	42
Tabela 5.13 – Valores máximos de humidade obtidos nos ensaios de humidificação. ....	43
Tabela 5.14 - Parâmetros obtidos como ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem: 20%HR; humidade inicial diferente: Halta(A) e Hbaixa(B). ....	44
Tabela 5.15 - Parâmetros obtidos como ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem: 20%HR.....	45
Tabela 5.16 - Parâmetros obtidos como ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem: 60%HR.....	47
Tabela 5.17 – Resultados do ajuste da equação de pseudo-primeira ordem. ....	48
Tabela 5.18 - Parâmetros cinéticos para as diferentes condições de ventilação (50, 70 e 90%).....	49
Tabela 5.19 - Parâmetros ajustados pelo modelo Dent – ensaio 1.....	52
Tabela 5.20 - Parâmetros ajustados pelo modelo empírico – ensaio 1.....	52
Tabela 5.21 - Análise de variância aos modelos aplicados - Ensaio 1.....	52
Tabela 5.22 - Valores experimentais obtidos de humidade medida pelo aqua-boy – ensaio 1.....	53
Tabela 5.23 - Parâmetros ajustados pelo modelo Dent – ensaio 2.....	55
Tabela 5.24 - Parâmetros ajustados pelo modelo empírico – ensaio 2.....	55
Tabela 5.25 - Análise de variância aos modelos aplicados - ensaio 2. ....	55
Tabela 5.26 - Valores experimentais obtidos de humidade medida pelo aqua-boy – ensaio 2.....	55
Tabela A.1 - Humidade calculadas pelas massas nas condições de 40°C e 20% de HR: humidade inicial baixa e humidade inicial alta.....	68
Tabela A.2 - Humidade calculadas pelas massas nas condições de 40°C e 90% de HR. ....	68
Tabela A.3 - Humidade calculadas pelas massas nas condições de 50°C e 90% de HR. ....	68
Tabela A.4 - Humidade calculadas pelas massas nas condições de 70°C e 60% de HR. ....	69

Tabela A.5 - Umidades obtidas pela medição de massa: ensaio higroscópico 1.....	70
Tabela A.6 - Umidades obtidas pela medição de massa: ensaio higroscópico 2.....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

<b>ANOVA</b>	<i>Analysis of Variance</i>
<b>AQB</b>	<i>Aqua-boy</i>
<b>BAL</b>	<i>Balança</i>
<b>DSC</b>	Calorimetria diferencial de varrimento
<b>DTG</b>	Derivada da curva termogravimétricas
<b>EQD</b>	Equipar Distribuição
<b>EST</b>	Estufa
<b>gl</b>	Graus de liberdade
<b>H</b>	Humidade
<b>HR</b>	Humidade Relativa
<b>UI</b>	Unidade industrial
<b>RCT</b>	Rolha Champanhe Técnica
<b>ROSA®</b>	<i>Rate of optimal steam adjustment</i>
<b>SSE</b>	Soma dos quadrados dos erros
<b>T</b>	Temperatura
<b>TCA</b>	2,4,6 – Tricloroanisol
<b>TGA</b>	Análise termogravimétricas
<b>TT</b>	Twin-Top



# 1 ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

O valor económico da cortiça como produto do Montado é inquestionável, assim como o papel que Portugal desempenha no quadro mundial de produção e transformação da cortiça. Portugal é o maior transformador da cortiça em produtos manufaturados, com grande capacidade industrial instalada, com cerca de 600 empresas e 9000 trabalhadores [1, 2].

A Corticeira Amorim é uma empresa relevante no setor da cortiça, possuindo várias unidades de negócio, sendo a produção de rolhas a área de maior relevo do grupo. Existem três classes de rolhas; naturais, colmatadas e aglomeradas; que são divididas conforme o seu modo de fabrico e qualidade [3]. A Unidade Industrial Equipar produz dois grandes tipos de rolhas, as aglomeradas e as técnicas.

O aumento da procura de rolhas técnicas Twin-Top®, justifica a preocupação em produzir o mínimo de produtos não conformes com a melhor qualidade possível. Neste contexto a Unidade Industrial Equipar tem um papel determinante na procura de inovação e qualidade dos seus processos e métodos, melhorando assim a qualidade dos produtos.

A montagem da rolha TT tem como etapa crítica, a colagem. Os discos são colados no topo do cilindro de cortiça aglomerada, para garantir a qualidade do produto no processo de colagem torna-se necessário controlar a humidade.

Os discos devem encontrar-se dentro de 4 a 9% de humidade, mas na necessidade de eliminar o 2,4,6-Tricloroanisol os discos são sujeitos a condições extremas de variação de temperatura e humidade que podem afetar a qualidade dos discos. O transporte Ponte Sôr – Coruche e as condições de armazenamento dos mesmos são fatores também relevantes, uma vez que nas piores condições os discos adquirem humidades abaixo dos 2%.

O aumento de discos demasiado secos afeta diretamente a conformidade e qualidade das rolhas técnicas, sendo necessário desenvolver uma estufa de humidificação que permita o aumento da humidade, sem a contaminação da rolha por TCA durante o processo.

Ao surgir a possibilidade de se desenvolver um equipamento industrial para a humidificação da cortiça, a especificidade deste material e a ausência de bibliografia própria, impuseram um trabalho de raiz experimental como suporte ao futuro projeto industrial. O objetivo prioritário consiste em estudar a relação humidade-cortiça.

Devido aos fatores anteriormente mencionados, torna-se de extrema importância aumentar o nível de conhecimento do comportamento higroscópico da cortiça quando sujeita a diferentes condições ambientais.

Neste contexto surge esta dissertação com a colaboração da UI Equipar e a Amorim Florestal – Ponte Sôr, para estudar os discos de cortiça utilizados na produção das rolhas técnicas Twin Top. Este estudo tem como objetivo caracterizar a perda/ganho de humidade da cortiça.

Para a realização do presente trabalho foram delineados os seguintes objetivos:

- Avaliação de métodos de medição de humidade;

- Análise térmica da cortiça – discos;
- Estudo das curvas higroscópicas.

## 1.1 A CORTIÇA

### 1.1.1 Indústria corticeira

A informação estatística disponível permite estimar uma produção média anual de cortiça da ordem das 200 mil toneladas. Prevê-se que existam atualmente em Portugal mais de 600 estabelecimentos fabris em atividade. A indústria corticeira é uma importante fonte de emprego, garantindo mais de 13 mil postos de emprego, tendo um peso significativo no conjunto das indústrias transformadoras. O setor da cortiça é o único na economia portuguesa onde Portugal tem a primeira posição na produção industrial, com 55% do valor da produção mundial de produtos de cortiça transformados [2].

Atualmente, os produtos que a indústria nacional transforma destinam-se fundamentalmente à exportação, uma vez que o mercado interno é relativamente reduzido. De entre os produtos derivados da cortiça é de destacar a importância da rolha de cortiça natural, representando 68 % do valor total da exportação dos produtos derivados da cortiça [1].

### 1.1.2 O Sobreiro e o Montado

O que vulgarmente se designa por cortiça natural corresponde à casca do sobreiro, uma árvore de grande longevidade e com uma enorme capacidade de regeneração. Existem apenas duas espécies de sobreiro suscetíveis de ser utilizadas para a produção de cortiça natural. A espécie *Quercus Suber*, presente nas regiões mediterrâneas de Portugal, Espanha, Itália, França, Marrocos, e Argélia, e a designada por *Quercus Variabilis*, presente em florestas selvagens, essencialmente na China. A cortiça extraída das duas variedades é distinta sendo que a extraída da espécie *Quercus Suber* tem qualidade superior com um rol de aplicações mais diversificado e de maior valor para a indústria [4].

Atualmente, os dados indicam uma área de montado de sobreiro com cerca de 2,2 milhões de hectares espalhados, maioritariamente, por Portugal (34%), Argélia (11%), Espanha (27%), Marrocos (18%), França (3%), Itália (3%) e Tunísia (4%).



Figura 1.1 – Representação da distribuição do montado [3].

É uma espécie existente em quase todo o território português, exceto nas regiões montanhosas mais frias do Norte e Centro, nas regiões salinas junto ao litoral e nas regiões fronteiriças do Centro e Sul, devido à acentuada aridez. O montado encontra-se maioritariamente no sul do país, Évora, Setúbal, Portalegre, Beja, Santarém, sendo que o Alentejo ocupa 84% do total.

Apesar da sua grande longevidade, atingindo por vezes 300 anos de idade, o sobreiro, não ultrapassa os 120-150 anos quando se realiza a tiragem da cortiça. A produção de cortiça começa a decair por volta dos 100 anos.

### 1.1.3 Descortiçamento

A cortiça é extraída do tronco e ramos do sobreiro, habitualmente entre maio e agosto, que é quando a árvore se encontra numa fase mais ativa do crescimento e se torna mais fácil o descortiçamento sem ferir o tronco. O descortiçamento deve ser feito a pau-batido (cortiça extraída de uma só vez) sob a forma de pranchas, muito leves e ainda bastante húmidas, e com uma periodicidade legal mínima de 9 anos. De cada sobreiro podem ser extraídos em média 40 a 60kg de cortiça [5].

As 5 etapas do descortiçamento [3]:

1. **Abrir** – a cortiça é golpeada com o machado em sentido vertical na sua ranhura mais vincada, separando a prancha do entrecasco.
2. **Separar** - a prancha é separada ao introduzir o gume do machado entre a barriga da prancha e o entrecasco, num movimento de torção do machado.
3. **Traçar** - o tamanho da prancha de cortiça a sair do tronco é delimitado por um corte horizontal.
4. **Extrair** – a prancha retirada da árvore, com muito cuidado, para evitar que parta (quanto maior a prancha, maior o valor comercial).
5. **Descalçar** – alguns fragmentos de cortiça são deixados juntos à base do tronco, mas para afugentar eventuais parasitas, são dadas algumas pancadas nos calços do sobreiro.

Após o descortiçamento, cada sobreiro é marcado com a numeração do último algarismo do ano em que foi extraída a cortiça.

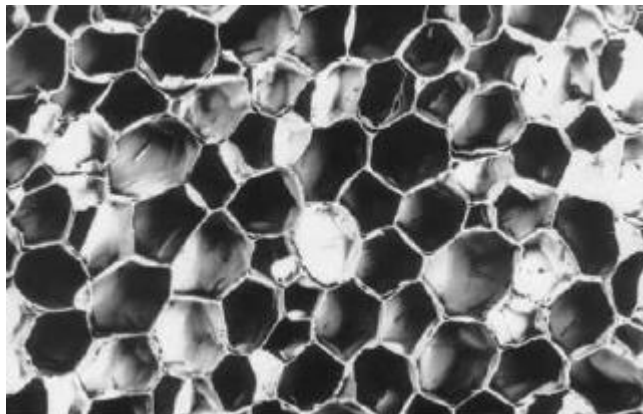
A desbóia (extração de cortiça virgem) por lei, só pode ser realizada quando o sobreiro possui um mínimo de 70 cm de perímetro do tronco a 1,30m do solo, sendo estas características obtidas ao fim de 25 anos da plantação. Esta cortiça tem uma superfície muito irregular e extrema dureza e consequentemente é utilizada para outras aplicações que não rolha, como são exemplos os pavimentos e isolamentos. A cortiça secundária (cortiça proveniente da 2ª extração) obtém-se passados nove anos e possui ainda irregularidades, por último obtém-se a cortiça amadia, já com as propriedades ideais para a produção de rolhas de qualidade. A partir deste momento, durante cerca de século e meio, de nove em nove anos, o sobreiro oferece uma cortiça de excelência.

### 1.1.4 Estrutura celular

A cortiça é praticamente constituída só por membranas celulares, o conteúdo da célula formada desaparece durante o crescimento e posterior processo de suberificação das membranas. A estrutura da cortiça é anisotrópica. As três principais direções definidas para a cortiça são a radial (paralela aos raios da árvore), a axial (direção vertical na árvore) e tangencial (tangente à circunferência da árvore). A cortiça é a casca externa das árvores e desenvolve-se na planta como um tecido de proteção e cicatrização, conhecido como felema [6].

Microscopicamente a cortiça é constituída por camadas consecutivas de células mortas de aspeto alveolar. Apresenta uma estrutura regular com células de forma aproximadamente prismática, empilhadas em

camadas na direção radial do tronco da árvore (Figura 1.2). Num centímetro cúbico da cortiça contam-se cerca de 30 a 42 milhões de células consoante o crescimento do sobreiro ser mais lento ou mais acelerado, todas estas células são preenchidas por uma mistura de gases semelhantes ao ar. Uma prancha de cortiça contém cerca de 60% de elementos gasosos, o que explica a sua extraordinária leveza[7].



**Figura 1.2 – Microfotografia de cortiça natural obtida por microscopia eletrónica de varrimento [8].**

#### **1.1.5 Constituição química da cortiça**

A composição química da cortiça difere dos outros materiais lenhocelulósicos. A diferença mais importante está na suberina, principal componente da parede celular da cortiça. Quimicamente, é constituída por componentes estruturais (suberina, lenhina e polissacáridos) e constituintes não estruturais (extrativos orgânicos e inorgânicos). Por ser um material de origem natural, a composição dos seus constituintes varia por condições ambientais (solo, clima, vegetação), permitindo apenas o conhecimento, em valores médios, da sua composição. Assim, a cortiça é maioritariamente composta:

- suberina (30-40%) – responsável pela sua compressibilidade e elasticidade;
- lenhina (19-22%) – estrutura das paredes celulares;
- polissacarídeos (12-20%) – também ligados à estrutura da cortiça;
- ceróides (6%) – repelem a água e contribuem para a impermeabilidade;
- taninos (6%) – cor e proteção/conservação do material;
- cinzas (4%).

O principal componente da cortiça, a suberina, é um biopolímero que determina as propriedades da cortiça enquanto material. A suberina é uma macromolécula constituída por monómeros ligados entre si por ligações éster incluindo dois grupos principais de monómeros: o glicerol e os compostos alifáticos de cadeia longa. É um composto hidrófobo, insolúvel nos solventes orgânicos usuais.

A lenhina é um polímero de massa molecular elevada com uma estrutura entrecruzada constituída por álcoois. Os polissacáridos da cortiça são constituídos por dois tipos de polímeros: a celulose e as hemiceluloses. Os extratáveis incluem os componentes facilmente isoláveis da cortiça, que se encontram numa forma não combinada nas paredes celulares, neste grupo estão incluídos os ceróides e os taninos.

#### **1.1.6 Qualidade da Cortiça**

O tecido da cortiça não é completamente homogêneo e a estrutura celular contém descontinuidades, que podem ser de origem natural, e nesse caso presente em toda a cortiça, variando apenas na quantidade, ou accidental e resultar de origem externa. Estas descontinuidades influenciam várias das propriedades do



material e a performance dos produtos de cortiça. Estão relacionados com a qualidade da cortiça e têm um papel fundamental a determinar o valor comercial desta e dos seus produtos [8].

São mencionados alguns tipos de defeitos que surgem com maior frequência na indústria corticeira provenientes de causas intrínsecas ou extrínsecas à própria cortiça, condicionantes para a qualidade e durabilidade do material [9, 10].

**Bofe:** provém de um elevado número de fraturas de canais de diâmetro muito grande. Trata-se de uma descontinuidade existente no tecido suberoso que separa as células de fim de estação das do início causada por disfunções funcionais do felogénio. A existência delas é evidente especialmente quando o sobreiro tem um crescimento rápido. Apesar de não ser tão condicionante para o sobreiro, em termos comerciais, apenas se pode usar cortiça com este tipo de defeito para o fabrico de aglomerado.

**Verde:** a cortiça é denominada de verde quando contém áreas com elevado teor de humidade (400-500%) rodeadas por cortiça com teor de humidade dita normal (6-8%). A origem do verde é desconhecida e a ocorrência é variável para as mesmas condições de solo e ambientais. Em relação ao tratamento, faz-se por secagem, mas nestas zonas o processo é mais lento do que na cortiça normal. Durante o processo de secagem a zona verde sofre uma contração de 30% do seu volume inicial, enquanto que normalmente o valor é de 5% no máximo. Este defeito condiciona o fabrico de rolhas já que a existência de elevado teor de humidade prejudica a função de vedação e isolamento para o qual estas são destinadas.

**Prego:** resulta da inclusão de células mortas com parede celular lignificada no interior da cortiça. Estas inclusões apresentam densidades e durezas muito superiores a elasticidade baixa comparativamente com as da cortiça pois resultam de células que possuem paredes muito espessas. Por esta razão a cortiça com prego excessivo não pode ser utilizada no fabrico de rolhas pois poderia ocorrer dificuldades durante a operação de engarrafamento.

**Barro:** é um defeito que corresponde à existência de uma porosidade caracterizada pelo facto dos canais lenticulares serem cónicos com a base no lado da barriga da prancha. A anomalia resulta do mau funcionamento do felogénio, em vez de produzir células suberosas típicas, produz um tecido lasso, pulverulento de cor castanho-avermelhado que se assemelha a barro. Quando se manifesta em frequência, estas são inutilizáveis para uso como rolha natural.

Existem ainda defeitos de origem biológica exterior que afetam a qualidade da cortiça. O defeito inseto causado pela formação de galerias na prancha de cortiça nomeadamente por formigas e cobrilha-da-cortiça. Em relação ao ataque fúngico existe o marmoreado, que consiste em zonas de coloração azulada provocada pela penetração de fungos nas paredes celulares. A mancha amarela consiste no aparecimento de manchas de cor acinzentada e descoloração do tecido adjacente e um odor a bolor. Estes defeitos são mais frequentes nas cortiças de maior porosidade pois é mais fácil a introdução de água e esporos de fungos pelos canais lenticulares.

#### 1.1.7 2,4,6-tricloroanisol

A presença de compostos voláteis por defeitos na cortiça é um problema crítico para a indústria alimentar devido aos cloroanisóis e clorofenóis que estão associados ao “gosto a rolha”, que se caracteriza por possuir um aroma idêntico ao cheiro a mofo que, embora inócuo para a saúde, quando detetado no vinho deprecia o valor sensorial do mesmo. Como a cortiça é utilizada para selar garrafas e fica por longos períodos de tempo em contacto com o vinho ocorre migração desses compostos da rolha para o produto. Estes

halonísóis são de origem microbiológica, e a contaminação da cortiça por estes compostos pode ser resultante do ambiente, da própria árvore, durante os processos de produção ou nas caves vinícolas [11].

Atualmente, o sistema utilizado pela unidade industrial para a redução do teor de TCA nos granulados de cortiça é o sistema ROSA®, *Rate of optimal steam adjustment*.

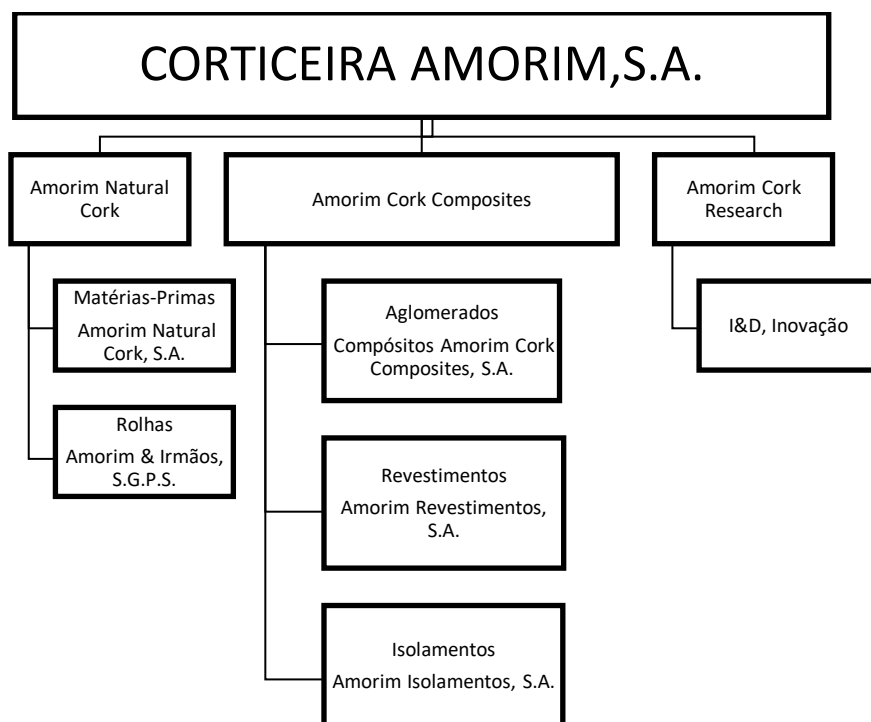
### 1.1.8 A cortiça e o vinho

A cortiça é utilizada na enologia devido a várias propriedades físico-mecânicas e químicas do material, incluindo a impermeabilidade, comportamento mecânico e inércia química. Estas propriedades garantem a manutenção do líquido por períodos prolongados de tempo, bem como uma interação mínima entre o vinho e a cortiça [12].

## 1.2 GRUPO AMORIM

O Grupo Amorim está presente na união Cortiça e Vinho, desde 1870, data em que iniciou a fabricação de rolhas para a indústria vinícola com o propósito de vedar o vinho do Porto. Hoje, a marca Amorim, é detentora de uma rede de distribuição própria para vários mercados vinícolas: França, Itália, Espanha, Austrália, EUA, Argentina e Chile. É responsável por cerca de 35% da transformação mundial de cortiça que representa um volume de negócios de 650 milhões de euros por ano[13].

O grupo Amorim encontra-se organizado em cinco Unidades de Negócios – Matérias-Primas, Rolhas, Revestimentos, Aglomerados Compósitos e Isolamentos (Figura 1.3).



**Figura 1.3 - Organograma do Grupo Amorim[13].**

### **1.2.1 Amorim Florestal**

A Amorim Florestal S.A. foi constituída em 2011, fruto de um processo de reestruturação da Amorim Irmãos. Apesar dos seus escritórios se situarem a norte do país, em Santa Maria de Lamas, a Amorim Florestal detém a seu cargo a gestão de várias unidades de produção em Portugal, Espanha, Marrocos, Tunísia e Argélia. Em Portugal a Amorim Florestal detém quatro unidades fabris: a unidade de Coruche (preparação de matéria-prima e produção de discos para champanhe), a unidade de Ponte de Sor, (preparação de matéria-prima e produção de discos para vinhos tranquilos), a unidade de Salteiros (preparação de matéria-prima), e a unidade de Abrantes (triturados de falcas). Resumidamente, a missão destas unidades é a aquisição e preparação de matéria-prima a ser utilizada por outras unidades do Grupo Amorim.

### **1.2.2 UI-Equipar**

A UI-Equipar situa-se em Coruche na Zona Industrial do Monte da Barca. Foi fundada em 1995 por vários produtores de cortiça da região e em 2006 foi adquirida pelo Grupo Amorim. Atualmente a UI-Equipar apresenta-se como a maior fábrica do mundo de produção de rolhas técnicas de cortiça. Esta unidade é responsável pela produção, marcação e tratamento de rolhas. Nesta unidade coexistem quatro processos produtivos: a trituração de cortiça, a produção de rolhas aglomeradas, a produção de rolhas técnicas e o acabamento de rolhas de cortiça.

- Trituração – receção de matéria-prima, trituração e separação do granulado, inclui ainda o sistema ROSA®, que é o sistema utilizado para a redução do teor de TCA nos granulados de cortiça;
- Aglomerada – produção de rolhas aglomeradas e aglomeradas para espumosos pelo processo de extrusão;
- Twin-Top® – produção de rolhas aglomeradas através do processo de moldação e pela produção de rolhas Twin-Top e aglomeradas para espumosos pelo processo de extrusão;
- Equipar Distribuição – marcação, tratamento e embalagem.

Da unidade são expedidas, para todos os continentes, rolhas semiacabadas que serão finalizadas nas unidades de acabamento da Amorim & Irmãos ou de agentes distribuidores presentes nos países produtores de vinho.

A empresa expede também diariamente cerca de 1,5 milhões de rolhas acabadas, marcadas, tratadas e embaladas na Equipar Distribuição, para clientes finais.



## 2 INTRODUÇÃO

Conhecer as relações entre a temperatura e a humidade relativa e a humidade de equilíbrio da cortiça é necessário por duas razões deveras importantes. Em primeiro lugar porque a maior parte de transações comerciais da cortiça em prancha realizam-se tendo por base o peso desta. Em segundo lugar, porque tanto o comportamento dos produtos finais (rolhas, granulados), estudando-se neste caso os discos, como as etapas de produção dos mesmos são influenciados pela quantidade de humidade que o material possui em cada momento.

### 2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS SÓLIDOS

Os sólidos podem ser classificados segundo a sua estrutura interna como porosos ou coloidais. Sendo possível ainda subdividir os primeiros em porosos não higroscópicos e porosos higroscópicos[14].

Materiais porosos não higroscópicos: são caracterizados por possuir espaços porosos, cheios de líquido quando o sólido está saturado e cheios de ar quando o sólido está seco, a quantidade de água fisicamente ligada é negligenciável [14, 15] ou seja, o material é não higroscópico, e o volume não se altera durante a secagem. São exemplos destes materiais, a areia, partículas poliméricas e alguns materiais cerâmicos.

Materiais porosos higroscópicos: são caracterizados por possuírem espaços porosos, contêm uma grande quantidade de água quimicamente ligada e nas fases iniciais de secagem o volume do sólido altera-se. Esta categoria de materiais subdivide-se em higroscópicos capilares que possuem microporos e espaços capilares (como a madeira, argila e a cortiça) e materiais estritamente higroscópicos que possuem apenas microporos (alumina, zeólitos e sílica gel).

Materiais coloidais: não possuem espaços porosos e consequentemente a evaporação tem lugar à superfície do sólido e todo o líquido está quimicamente ligado.

### 2.2 HUMIDADE RELATIVA

A humidade relativa é dada em percentagem e, como o nome indica, consiste na relação entre a quantidade de vapor de água que efetivamente existe numa determinada massa de ar, para uma determinada temperatura, pela quantidade máxima de vapor de água que essa massa suportaria. Este valor pode também ser expresso com base no quociente entre a pressão de vapor e a pressão correspondente ao limite de saturação.

A humidade relativa pode causar diferentes anomalias como a degradação, redução da resistência mecânica e química e propensão ao desenvolvimento de microrganismos.

A humidade relativa de um ambiente é extremamente variável e depende de vários fatores que a podem afetar direta ou indiretamente. Os fatores que se destacam são a ventilação, o clima exterior, a difusão de vapor nos materiais e a produção de vapor. Existem ainda outros fatores, tais como: produção de calor, ocorrência de condensações.

A humidade relativa varia inversamente com o aumento da temperatura, isto é, para uma mesma massa de ar um aumento de temperatura implica uma diminuição da humidade relativa. Esta informação está representada em forma de gráfico através de diagramas psicrométricos como o ilustrado na Figura 2.1 que

apresenta em abscissas a temperatura do ar, nas ordenadas as pressões parciais de vapor e um conjunto de curvas de humidade relativa [16].

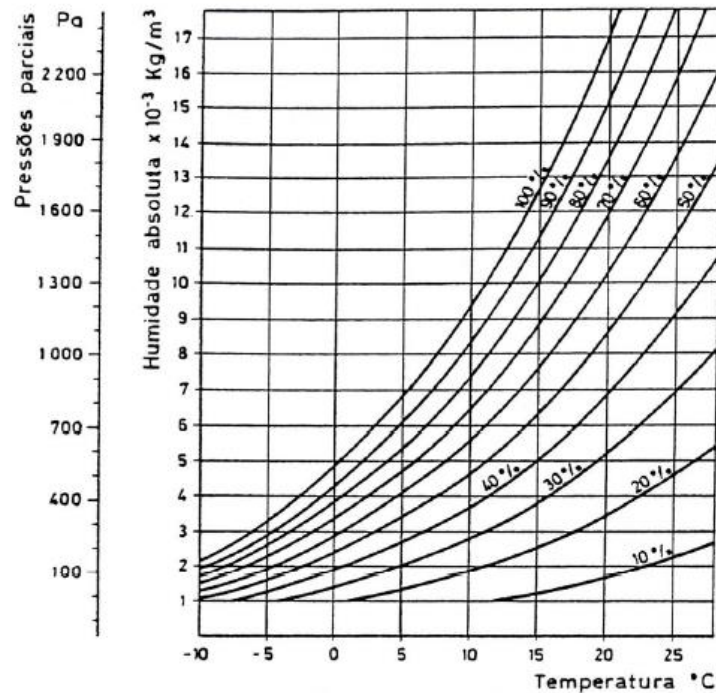


Figura 2.1 - Diagrama psicrométrico [16].

## 2.3 TEOR DE ÁGUA

O teor de água pode ser expresso de variadas formas, sendo que nesta dissertação adota-se a relação entre a massa de água presente numa dada amostra e a sua massa no estado seco. O teor de água é representado pela letra H, expresso em kg de água/kg de ar e pode ser calculado através da expressão (Equação 1):

$$H(\%) = \left( \frac{m_i - m_f}{m_f} \right) \times 100$$

Equação 1 - Teor de água (%).

Em que:

- $m_i$  – massa da amostra “molhada”, ou seja, com as características recolhidas in situ
- $m_f$  – massa da amostra “seca”, isto é, após secagem em estufa
- H – teor de água em percentagem

## 2.4 TRANSFERÊNCIA DE HUMIDADE NOS MATERIAIS POROSOS

Fortes identificou diversos mecanismos de migração da humidade no interior dos sólidos que podem ocorrer em conjunto ou individualmente [15]:

- Difusão de líquido e/ou vapor: mecanismo importante quando existem fortes gradientes de concentração de líquido ou de pressão parcial de vapor no material, ou seja, na fase inicial da secagem, ocorrendo essencialmente durante o período de taxa de evaporação constante;
- Movimento de líquido devido a forças capilares: mecanismo que ocorre predominantemente quando existem teores de humidades elevados;
- Evaporação-condensação: a inexistência de um equilíbrio termodinâmico entre líquido e vapor provoca sucessivos fenómenos de evaporação-condensação que funcionam como mecanismo de transporte de humidade.

Dependendo das condições ambientais, a humidade contida nos poros e no interior dos microporos pode ser encontrada em múltiplos estados (sólido, líquido ou gasoso). O teor de água pode ser encontrado entre o zero absoluto e um valor máximo.

O zero absoluto corresponde ao estado seco do material, sendo este obtido normalmente através de métodos artificiais. Até o teor de humidade crítico o material está dentro do domínio higroscópico, melhor definido como o teor mínimo de humidade para o qual deixa de ocorrer o transporte de humidade na fase gasosa e passa a ocorrer sob forma líquida. Entre o teor de humidade crítico e o teor de saturação, existe o domínio capilar ao longo do qual a transferência de água nos poros ocorre predominantemente sob a forma líquida. Além deste domínio, através de pressão induzida é possível atingir o teor de humidade máximo, em que todos os poros do material se encontram saturados por água.

## **2.5 VARIAÇÃO DA ÁGUA NA CORTIÇA**

Durante o descortiçamento do sobreiro, é possível observar que a parte interior da prancha é húmida uma vez que o felogénio ainda se encontra ativo. A humidade das pranchas de cortiça após a extração é em média 25%, mas as humidades podem variar entre 10 a 50%. A água na cortiça não se encontra distribuída homogeneamente ao longo da prancha: a costa encontra-se seca e em equilíbrio com humidade relativa do ar, enquanto que a barriga é húmida. Quando deixada em condições ambientais, as pranchas começam a perder água muito rapidamente, foi estimado que passado 9 dias a humidade já é inferior a 14% e já pode ser comercializada como cortiça seca [8, 17].

Natividade (1950), indica que no tecido suberoso (dentro das células), o teor de humidade não ultrapassa os 13% mesmo com elevados teores de água nos espaços lenticulares adjacentes. Afirmando que até esses níveis de humidade, a higroscopicidade da cortiça deve-se ao material suberoso.

A cortiça, devido à sua natureza higroscópica, apresenta alterações dimensionais e no comportamento mecânico com variação de humidade relativa e temperatura do ambiente [18]. Quando uma amostra de cortiça é submetida a um ambiente com temperatura e humidade relativa constantes, a amostra atingirá, após um determinado tempo, uma situação de equilíbrio em relação à troca de humidade com o ar externo.

- Água livre ou capilar: localiza-se nos espaços intercelulares, sendo retida por fracas ligações capilares. Este é o tipo de água de mais fácil remoção durante o processo de secagem, sendo a água removida por evaporação.
- Água de adesão: encontra-se contida nas paredes celulares. Este tipo de água é constituído por hidrogénios fixados aos grupos hidroxilos da celulose e hemicelulose por ligações de hidrogénio. É necessário aplicar uma maior quantidade de energia para retirar esta água em comparação com a água livre.

- Água de constituição: encontra-se quimicamente ligada com as substâncias da parede celular, ou seja, é a água que faz parte da composição química da cortiça. A água de constituição não pertence a nenhum dos grupos acima até que o material celulósico seja aquecido e ocorram degradações térmicas.

## **2.6 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE HUMIDADE**

### **2.6.1 Método gravimétrico**

#### **Método estufa**

Este método pode ser aplicado a quase todos os tipos de materiais com um grau de precisão satisfatório, desde que, na sua composição não existam componentes voláteis. Desta forma, o teor de humidade obtido constitui uma leitura de valores quantitativos e passíveis de serem reproduzidos.

O método da estufa baseia-se na submissão de uma amostra previamente recolhida nas condições verificadas *in situ*, a um processo de pesagem, secagem em estufa e nova pesagem da amostra seca. É um método destrutivo, normalmente aplicado em laboratório. A perda de massa resultante da evaporação é comprovada pela diferença das pesagens da massa da amostra nas condições *in situ* e da amostra submetida a secagem. A fórmula para calcular o teor de humidade num dado material, corresponde à razão entre a diferença das massas referidas anteriormente e a massa da amostra no estado seco (Equação 1).

#### Erros de medição:

- A presença de substâncias voláteis (que não água) na amostra;
- Temperatura da estufa não adequado ao material em estudo;
- Erros de calibração da balança.

#### **Método balança**

As balanças de humidade são utilizadas para determinar o teor de humidade de várias substâncias. O equipamento funciona pelo princípio gravimétrico, no início da medição a balança determina a massa da amostra, de seguida a amostra é aquecida, através duma resistência e a humidade vaporiza. Durante o processo de secagem o equipamento mede continuamente a massa da amostra exibindo a redução de humidade, quando a balança estabiliza o resultado final da humidade é apresentado.

A amostra tem de ter no mínimo 0.5 gramas, sendo ideal uma amostra de 3-5 gramas, e esta deve estar distribuída pelo prato, aumentando assim a área de superfície da amostra e facilitando a absorção de calor [19].

### **2.6.2 Método dielétrico**

O método dielétrico consiste na medição da humidade de forma indireta, na medida em que este valor depende da variação das propriedades dos materiais (constante dielétrica) quando é imposto uma alternância de campo elétrico ao material. O higrómetro aqua-boy é projetado para ser de fácil transporte e medição instantânea. O princípio de medição baseia-se na condutividade elétrica do material. Os aparelhos com base na variação da constante dielétrica são usualmente munidos de dois eletrodos posicionados paralelamente, sem se tocarem, de modo a que a eletricidade não seja diretamente transmitida de um para o outro.



### Erros de medição:

As leituras podem ser definidas por:

- Materiais demasiado finos, uma vez que, as leituras em profundidade podem ser influenciadas por outros materiais;
- Quando um elemento é constituído por camadas de materiais distintos, a calibração é menos precisa.
- Medições perto dos limites do material;
- Variação das propriedades do tipo de material em (análise) em comparação com o teórico de calibração;
- Aproximações de correlações (normalmente lineares) quando não existem dados e correções para um material específico, podendo levar a desvios de resultados.

## 2.7 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

Mantendo-se a temperatura do sistema sólido-gás e variando-se a humidade ambiente, é possível obter, para cada valor desta variável, um teor de humidade de equilíbrio do sólido. A curva assim obtida, da humidade relativa do ar *versus* o teor de humidade de equilíbrio do sólido chama-se isotérmica de adsorção ou dessorção; partindo de uma situação inicial de humidade relativa baixa e aumentando-se até se atingir a saturação, o processo será de adsorção, obtendo-se a respetiva isotérmica de adsorção; se, ao contrário, a situação inicial for de humidade relativa alta, com posterior diminuição, a curva obtida será a isotérmica de dessorção.

Os processos de adsorção e dessorção não são totalmente reversíveis, pois uma distinção pode ser feita entre os dois tipos de isotérmicas. Como se pode observar na Figura 2.2, para uma dada humidade relativa, existem dois teores de humidade de equilíbrio. A este comportamento dá-se o nome de histerese [20].

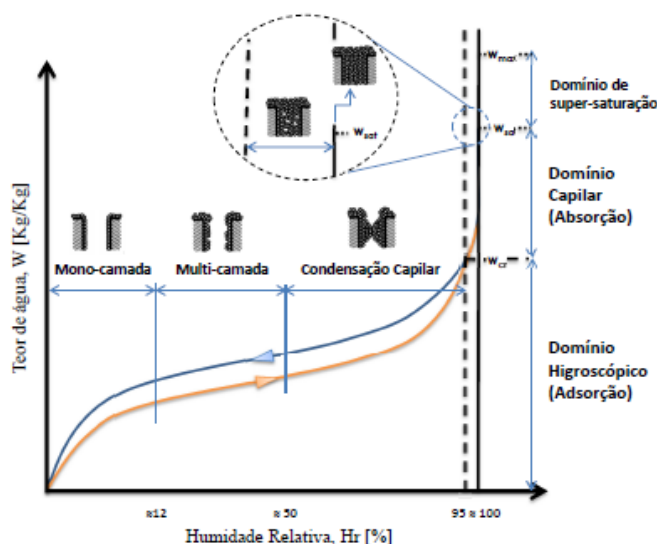


Figura 2.2 - Representação genérica de um processo de adsorção/dessorção em condições isotérmicas [20].

## **2.8 COMPORTAMENTO TÉRMICO**

Com o objetivo de aprofundar o conhecimento da decomposição térmica da cortiça têm sido efetuados estudos por métodos como termogravimetria, métodos químicos e espectroscopia de massa. Por estes métodos observaram-se perdas significativas de massa que começam aos 200°C e aumentam rapidamente até aos 450°C [21, 22].

O uso da cortiça requer uma compreensão do seu comportamento térmico.

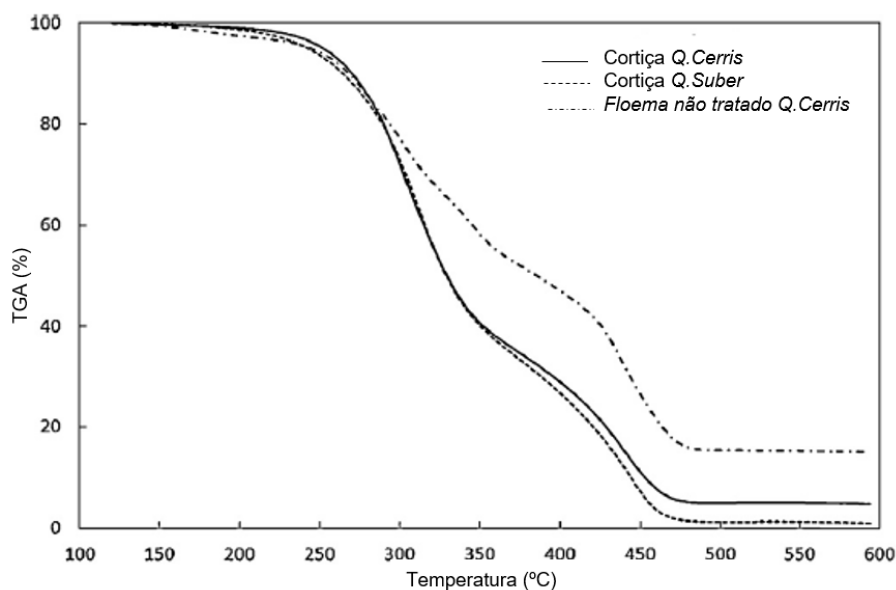
As técnicas termo analíticas são definidas como métodos de determinação de propriedades físicas de uma amostra em função do tempo ou da temperatura; um exemplo destas técnicas, a análise termogravimétrica (TGA) permite, mediante a utilização de uma balança de alta precisão, relacionar as variações de massa com a temperatura ou com o tempo, à medida que a amostra a analisar é submetida a um programa de temperatura e atmosfera controlados. Estas variações são consequência das modificações químicas e estruturais dos materiais. A partir da curva TGA obtém-se a curva DTG (termogravimetria derivada).

Com este método é possível determinar a temperatura a que o processo de degradação térmica se inicia e quando é mais acentuado, baseando-se na massa da amostra, além de fornecer a quantidade de resíduo produzida em determinada temperatura, ferramenta importante para estudos energéticos.

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC – Differential Scanning Calorimetry) e termogravimetria (TGA – Thermogravimetric Analysis) foram realizados em amostras de discos de cortiça. Através deste ensaio, é possível avaliar a perda de massa e a energia libertada/absorvida em cada uma das amostras em função do tempo e da temperatura.

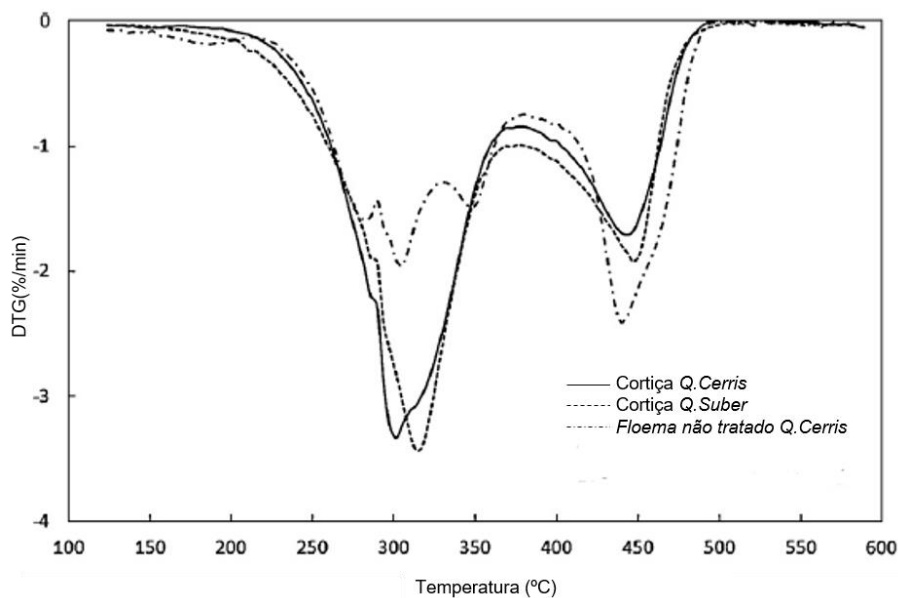
A TGA pode ser realizada em atmosfera oxidante (oxigénio), podendo-se chegar à combustão restando somente cinzas no final do processo, mas também pode ser realizada em atmosfera inerte (N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>), sem combustão.

Estudos de degradação térmica da cortiça foram realizados por H.Pereira numa gama de temperaturas de 150°C-450°C em relação à perda de massa, composição química e à influência na estrutura celular. Estes estudos revelaram que a degradação da cortiça é fortemente dependente da temperatura e que a perda de massa se torna significativa aos 200°C (15% do peso seco inicial) e vai aumentando rapidamente para temperaturas superiores (27% a 250°C, 49% a 300°C, 62% a 350°C) até se reduzir a cinzas a 450°C (Figura 2.3). A partir destes estudos conclui-se também que a suberina se decompõe significativamente para temperaturas superiores a 250°C [21-23].



**Figura 2.3 – Degradação térmica de cortiça *Q.cerris*, *Q. suber* e floema de *Q.cerris*; adaptado de [22].**

As curvas de TGA devem ser analisadas com o auxílio da curva de DTG, primeira derivada da curva TGA (Figura 2.4) representa as etapas de reação durante a degradação térmica. As amostras deste estudo foram decompostas em duas etapas, sendo esta decomposição gradual padrão comum em materiais linho celulósicos. Ambas as cortiças estudadas têm um comportamento semelhante, sendo que a primeira etapa de decomposição ocorre a 295°C e 315°C, para *Q.cerris* e *Q.suber*, respectivamente. A segunda etapa de decomposição ocorre para todas as amostras a aproximadamente 445°C [22, 23].



**Figura 2.4 – Curvas de DTG de *Q.cerris*, *Q.suber* e floema *Q.cerris*; adaptado de [22].**

## **2.Introdução**

A estrutura celular da cortiça é influenciada significativamente pela temperatura, após o aquecimento, as células expandem e as paredes das células alongam atingindo o máximo volume celular aos 250°C, acima desta temperatura ocorrem mudanças consideráveis e danos físicos[22].

## 3 DESCRIÇÃO PROCESSUAL: DISCOS E ROLHA TT

Para melhor conhecer o processo e as necessidades relativas ao mesmo, neste capítulo serão descritos o processo produtivo e o controlo que é efetuado às rolhas técnicas Twin-Top. Fluxograma da descrição processual em Anexo I.

### 3.1 PRODUÇÃO DOS DISCOS DE CORTIÇA

**Desdobra:** primeira operação do ciclo produtivo e realiza-se no estaleiro de matérias-primas. Consiste na separação da matéria-prima em paletes de cortiça do tipo cheio (elevado calibre), do tipo delgado (baixo calibre) e subprodutos (refugo, calços, mancha amarela).

**Cozedura:** tem como objetivo uniformizar as pranchas de cortiça, aplanar a sua curvatura e facilitar as operações de corte subsequentes. As paletes de cortiça são inseridas em autoclaves fechados, para serem tratadas em água a uma temperatura próxima de 100°C durante, aproximadamente, 1 hora.

**Estabilização:** consiste na estabilização das pranchas de cortiça, para que ela adquira uma consistência e um teor de humidade entre 8-16%, que permita o *seu* processamento. A sequência de saída das paletes da área de estabilização é realizada segundo o conceito FIFO (First In First Out).

**Traçamento e seleção:** classificar o calibre e a classe de cada prancha, por vezes com recurso ao corte das pranchas em pranchas mais pequenas.

**Rabaneação:** as pranchas de cortiça são cortadas em tiras. Desta operação resultam desperdícios de pequenas tiras de cortiça designadas *aparas*, que serão posteriormente transformadas em granulado.

**Laminação:** as tiras, anteriormente obtidas são laminadas, dando origem à *costa* (face mais rugosa e exterior da árvore), *barriga* (parte interior da cortiça) e *palmilhas* (lâminas centrais, macias e uniformes da cortiça). A costa e a barriga irão ser posteriormente comercializadas como *aparas*, enquanto que as palmilhas são utilizadas na produção dos discos de cortiça.

**Brocagem:** as palmilhas são perfuradas mecanicamente em círculos – discos do tamanho dos topos das rolhas que se pretende elaborar. Da perfuração resulta uma renda de cortiça, um tipo de *apara*, que posteriormente será utilizada na produção de granulado.

**Retificação:** após a escolha, os discos são submetidos a uma retificação que consiste na operação de lixar, ficando os mesmos com as dimensões e acabamentos pretendidos.

**Marcação:** os discos passam por câmaras que selecionam o lado de melhor qualidade e com menos defeitos do disco que vai estar em contacto com o vinho. Do lado oposto, de menor qualidade, a máquina imprime uma marca, que vai indicar a máquina de colagem que é esse o lado que vai ser colado ao corpo da rolha.

**Escolha eletrónica:** os discos são sujeitos a um processo de seleção ótica de modo a dividi-los segundo as categorias estabelecidas, 5 classes de qualidade (AA, A1, A2, B e C) representadas na Figura 3.1.



**Figura 3.1 – Diferentes classes de disco: de AA (esquerda), A1, A2, B e C(direita).**

**Estufa:** os discos são submetidos durante 24 horas a tratamento com vapor a uma  $T=70^{\circ}\text{C}$  e uma  $HR=60\%$  para descontaminação de TCA.

### **3.2 PROCESSO PRODUTIVO DA ROLHA TWIN-TOP**

A rolha técnica Twin-Top nasceu em resposta aos mais exigentes requisitos dos viticultores, é produzida tendo por base a tecnologia de produção da rolha de champanhe. A rolha é constituída por um corpo de aglomerado de cortiça muito denso e discos de cortiça natural nos topos, conferindo à rolha todas as propriedades benéficas de uma rolha natural. Rolha ideal para vinhos frutados de curto período de estágio na garrafa (2 a 3 anos), contendo todos os benefícios da rolha de cortiça natural no que diz à sua sustentabilidade. A rolha Twin-Top ® deve apresentar uma humidade entre 4 a 9%, sendo determinante garantir que o nível de TCA seja  $\leq 0.5\text{ng/L}$ . Garantir que o teor de TCA é baixo o suficiente para ser aceitável é um ponto fulcral em todo o processo de produção. Com este propósito foi criado o sistema, ROSA® (*Rate of Optimal Steam Application*).

**Preparação da cortiça:** a cortiça é organizada em paletes ou em gaiolas de aço inox e cozida em água a  $100^{\circ}\text{C}$  durante cerca de 1 hora. Os objetivos da cozedura são: extrair as substâncias hidrossolúveis; aumentar a espessura e consequentemente reduzir a densidade; aumentar a elasticidade e flexibilidade da cortiça para as etapas de fabrico seguintes;

**Trituração:** produção de granulados de cortiça quer para expedição quer para consumo próprio. Tem como objetivo o aproveitamento industrial das aparas resultantes da atividade de produção de rolhas de cortiça natural e de outros refugos. O produto resultante desta etapa é classificado de acordo com a sua massa volumica e características granulométricas. (2010\_CTCOR)

**Sistema Rosa ®:** processo de remoção/mitigação de TCA com recurso a quantidades controladas de vapor de água que, sobre pressão, reduz os níveis de TCA do granulado;

**Extrusão:** o granulado RCT (rolha champanhe e técnica) é alimentado à misturadora em conjunto com a água, a cola, o latex e o óleo parafínico, seguindo uma ordem e intervalos de mistura bem definidos, no fim de pronta a mistura vai alimentar as extrusoras. A extrusão ocorre a uma temperatura de  $115$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , sendo extraído no fim, continuamente, um bastão de cortiça que com o auxílio de lâminas, origina corpos com as dimensões pretendidas;

**Colagem:** operação exclusiva de rolhas técnicas, em que discos de cortiça natural são colados num ou nos dois topos da rolha. Os discos possuem uma marca que indica o lado mais fraco (lado de maiores defeitos), esta marca vai orientar o equipamento de seleção com câmaras, garantido que o lado que cola no corpo é

### 3. Descrição Processual: Discos e Rolha TT

o fraco. O conjunto disco+corpo é inserido numa estufa com o objetivo de reticular a cola. Os discos utilizados são produzidos na Amorim Florestal – Ponte de Sor.

**Acabamentos mecânicos:** nesta etapa é conferido o calibre pretendido à rolha, controlando-se aqui o diâmetro e comprimento final.

**Lavação:** a rolha, já com as configurações finais, é lavada e desinfetada, uniformizando o aspeto visual da rolha, bem como conferindo diferentes colorações consoante a especificação do cliente.

**Escolha Eletrónica/Manual:** as rolhas que não estão conformes são separadas conforme os parâmetros de qualidade, sendo escolhidas consoante a qualidade do topo superior, qualidade do topo inferior e corpo da rolha.

**Embalagem:** as rolhas são embaladas de forma a permitir as condições ideais e necessárias de arejamento.

## 3.3 CONTROLO

O controlo de qualidade é uma avaliação adotada para garantir que o produto cumpre as especificações acordadas com o cliente. A matéria-prima é controlada à entrada, durante o processo e já transformada em produto final, volta novamente a ser controlada. Ao longo de todo o processo o produto é acompanhado pela equipa de controlo de processo, que caso seja necessário atua

### 3.3.1 Controlo ao corpo

O controlo à saída da extrusão é efetuado duas vezes por turno, através da análise de 64 corpos (8 corpos/extrusora). Através do equipamento *MedCork* são medidos o comprimento, o diâmetro, o peso, a massa volúmica e a humidade, 16 desses corpos ainda vão a medir a permeabilidade ao gás. São também efetuados os ensaios de absorção em água, torção e teste da bomba.

No corte/topejamento controla-se de 2 em 2h os defeitos e as dimensões, na etapa da colagem controla-se as condições de operação (temperatura da estufa) e resistência à água fervente.

### 3.3.2 Controlo ao disco

#### Análise visual

A análise visual de discos tem como objetivo avaliar os discos por classe, esta classificação varia entre AA e C, sendo a melhor a classe AA. Apesar dos lotes apresentarem heterogeneidade, no que diz respeito às suas classes visuais, os mesmos deverão obedecer a um padrão qualitativo previamente estabelecido (Figura 3.2). O analista recolhe uma amostra de 100 discos, e analisa-os um a um, classificando consoante o aspeto visual. Esta classificação é determinante para o rendimento económico, desempenho técnico e importante para a imagem comercial.

### 3. Descrição Processual: Discos e Rolha TT



**Figura 3.2 - Padrão da classe visual C.**

#### Humidade

A medição da humidade dos discos é realizada com o auxílio de um higrómetro aqua-boy, verificando-se 20 discos por lote. Os limites estabelecidos para os valores de humidade são 4-9%.

#### Análise sensorial

A análise sensorial é uma técnica que permite a deteção de odores, o método consiste em deixar os discos em frascos de 50 ml de água industrial durante 24 horas sentindo o odor dos frascos após esse período. A amostragem varia consoante a quantidade (lote  $\leq 500\text{ML}$ :  $n=32$ ; lote  $>500\text{ML}$ :  $n=50$ ) ou na exigência de limites de TCA, como o caso dos discos EVO ( $n=100$ ). Alguns dos odores estranhos à cortiça, possíveis de serem detetados são a bolor, mofo e terras. Esta análise deteta a existência ou não de TCA na amostra para quantificar é necessário recorrer à cromatografia gasosa.

#### **3.3.3 Controlo à rolha Twin-Top**

O laboratório da qualidade ao receber as rolhas analisa o TCA, repete o ensaio do *MedCork* que foi efetuado ao corpo, mas para uma amostra de 50 rolhas /lote.



## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na presente dissertação.

### 4.1 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE HUMIDADE

A humidade é um fator que influencia diretamente a estabilidade e a qualidade dos discos

As diferentes técnicas de ensaio para a determinação do teor de humidade em vários materiais podem ser divididas em dois tipos diferentes, ou seja, processos não-destrutivos e processos destrutivos.

Objetivo: Comparar 3 métodos distintos de medição de humidade

#### 4.1.1 Método da estufa

Material utilizado:

- Balança analítica com resolução 0,001g (Kern 770);
- Estufa regulável a 100°C;
- Higrómetro aqua-boy KOM I (gama 2 a 10%) e KOM IV (2 a 30%);
- Tabuleiro.

Amostragem: 30 discos A1 e 30 discos C.

Procedimento:

1. Recolher discos de classes distintas: A1 e C
2. Numerar os discos;
3. Medir humidade dos discos com o aqua-boy;
4. Medir a massa individual dos discos,  $m_i$ ;
5. Posicionar os discos num tabuleiro;
6. Colocar os tabuleiros na estufa a 100°C;
7. Medir a massa dos discos passadas 24h;
8. Calcular a percentagem através da Equação 1.

#### 4.1.2 Método da balança

Material utilizado:

- Balança Mettler Toledo MJ33;
- Higrómetro Aqua-boy KOM I (gama 2 a 10%) e KOM IV (2 a 30%).



**Figura 4.1 – Balança Mettler Toledo MJ33**

Amostragem: 30 discos A1 e 30 discos C.

Procedimento:

1. Recolher discos de classes distintas: A1 e C
2. Numerar os discos;
3. Medir humidade dos discos com o aqua-boy;
4. Medir a humidade dos discos na balança Mettler Toledo MJ33, em grupos de 6 discos.

#### **4.1.3 Método do higrómetro Aqua-boy**

Material utilizado:

- Higrómetro Aqua-boy KOM I (gama 2 a 10%) e KOM IV (2 a 30%).

Amostragem: 30 discos A1 e 30 discos C – 2 medições por lado.

Procedimento:

1. Recolher discos de classes distintas: A1 e C
2. Numerar os discos;
3. Medir humidade dos discos com o aqua-boy: 4 medições por lado.

## **4.2 ANÁLISE TÉRMICA POR TGA/DSC**

Com o objetivo de aprofundar o conhecimento do comportamento térmico da cortiça, estudou-se, nesta parte do trabalho, a degradação térmica da cortiça por TGA/DSC.

As análises TGA/DSC foram efetuadas no laboratório Requisite da FCT/UNL num analisador termogravimétrico SETARAM Labsys EVO sob atmosfera de argon, com fluxo de 50ml/min, taxa de aquecimento de 2°C/min e com variação térmica de 25°C a 450°C.

## **4.3 HUMIDADE DOS DISCOS DURANTE A PRODUÇÃO**

Objetivo: Estudo da influência das várias etapas de produção dos discos na humidade dos mesmos.

Material utilizado:

- Higrómetro Aqua-boy KOM IV (2 a 30%).

Amostragem: 30 discos por etapa de produção.

Procedimento:

1. Recolher 30 discos de várias etapas de produção (Brocagem, Retificação, Escolha e Estufa);
2. Medir a humidade dos discos com o aqua-boy.

## 4.4 ENSAIOS HIGROSCÓPICOS

Para os ensaios higroscópicos foi necessário estabelecer condições climáticas controladas. Para esse efeito recorreu-se a uma câmara climática – Aralab Fitoclima 300 EDTU. A câmara permite o controlo da temperatura entre -20°C a 80°C, com uma estabilidade de  $\pm 0,3^\circ\text{C}$  e o controlo da humidade de 10% a 98% com uma estabilidade de  $\pm 1,5\%$ .

Encontra-se em anexo a humidade calculada pela diferença de massas apara os ensaios higroscópicos. No anexo IV os resultados dos ensaios estáticos e no anexo V os resultados dos ensaios dinâmicos.

Material utilizado:

- Câmara Climática Aralab FitoClima 300 EDTU20 (Figura 4.2);
- Balança Analítica com resolução 0,001g (Metler Toledo PR1203);
- Higrómetro aqua-boy KOM IV (2 a 30%)



**Figura 4.2 – Câmara Climática**

### 4.4.1 Ensaios Estáticos

Objetivos:

- Estudar cinética de ganho/perda de humidade;
- Comparar o comportamento de discos de classe superior (A1) com discos de classe inferior (C).

Variáveis: Temperatura (°C), Humidade Relativa (%), qualidade dos discos (A1/C) e humidade inicial dos discos.

Procedimento:

1. Estabilizar a câmara a T=40°C e HR=20%;
2. Numerar os discos;
3. Pesar os discos individualmente;
4. Medir a humidade dos discos com o aqua-boy;
5. Distribuir os discos por tabuleiros e inserir na estufa;
6. Retirar uma amostra de cinco discos de cada classe, de x em x horas;
7. Medir a humidade e a massa.

**Tabela 4.1 - Condições de operação dos diferentes ensaios realizados para o mesmo procedimento.**

Ensaio	Condições (HR,T)	Amostragem (discos)	Tempo entre medições (h)
1	40C, 90%	90 discos (45 A1 + 45 C)	1,5
2	50C, 90%	90 discos (45 A1 + 45 C)	1,5
3	40C, 20% H inicial baixa	60 discos (30 A1 + 30 C)	3
	40C, 20% H inicial alta	60 discos (30 A1 + 30 C)	3
4	50C, 20%	80 discos (40 A1 + 40 C)	1,5
5	70C, 60% H inicial baixa	100 discos (50 A1 + 50 C)	2
	70C, 60% H inicial alta	70 discos (35 A1 + 35 C)	2

#### 4.4.2 Ensaios dinâmicos

##### Ensaio 1

Objetivos:

- Estudar ciclo de humedificação/desumidificação;
- Comparar o comportamento de discos de classe superior (A1) com discos de classe inferior (C).

Variáveis: Temperatura (°C), Humidade Relativa (%) e qualidade dos discos (A1/C).

Amostragem: 80 discos A1 e 80 discos C.

Material:

- Balança Analítica com resolução 0.001g (Mettler Toledo);
- Câmara Climática Aralab FitoClima300 EDTU;
- Higrómetro aqua-boy KOM IV (2 a 30%)

Protocolo:

1. Estabilizar a câmara a T=40°C e HR=20%;
2. Numerar os discos;
3. Pesar os discos individualmente (mi);
4. Medir a humidade dos discos com o aqua-boy;
5. Distribuir os discos por tabuleiros e inserir na estufa;
6. Após 2 horas, retirar 10 discos de cada classe, medir a humidade com o aqua-boy e a massa;
7. Aumentar a humidade relativa da estufa em 10%;

8. Repetir os passos 6 e 7 até a umidade da estufa ser regulada para 90%;
9. Manter a umidade relativa da câmara a 90% durante 72 horas;
10. Retirar 10 discos de cada classe e medir a umidade e a massa;
11. Diminuir a umidade relativa da estufa em 10%;
12. Repetir o passo 6 e 11 até o patamar de HR=20%.

## **Ensaio 2**

### Objetivos:

- Estudar ciclo de umidificação/desumidificação;
- Comparar o comportamento de discos de classe superior (A1) com discos de classe inferior (C).

Variáveis: Temperatura (°C), Umidade Relativa (%), qualidade dos discos (A1/C).

Amostragem: 70 discos A1 e 70 discos C.

### Material:

- Balança Analítica com resolução 0.001g (Mettler Toledo);
- Câmara Climática Aralab FitoClima300 EDTU;
- Higrômetro aqua-boy KOM IV (2 a 30%).

### Procedimento:

1. Estabilizar a câmara a T=40°C e HR=30%;
2. Numerar os discos;
3. Pesar os discos individualmente;
4. Medir a umidade dos discos com o aqua-boy;
5. Distribuir os discos por tabuleiros e inserir na estufa;
6. Após 4 horas, retirar 5 discos de cada classe, medir a umidade com o aqua-boy e a massa;
7. Aumentar a umidade relativa da estufa em 15%;
8. Repetir os passos 6 e 7 até a umidade da estufa ser regulada para 90%;
9. Manter a umidade relativa da câmara a 90% durante 8 horas;
10. Retirar 5 discos de cada classe e medir a umidade e a massa;
11. Diminuir a umidade relativa da estufa em 15%;
12. Repetir o passo 6 e 11 até o patamar de HR=30%;
13. Manter a umidade relativa da câmara a 30% durante 8 horas;
14. Repetir os passos 7 a 9.



## 5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas as análises referentes aos ensaios efetuados. No primeiro estudo, foram comparados métodos de medição de humidade. De seguida foi analisado o comportamento térmico dos discos de cortiça por TGA/DSC. Finalmente estudou-se o comportamento higroscópico da cortiça. Como suporte para tratamento e análise dos dados obtidos foi utilizado o software *OriginLab*.

### 5.1 COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE HUMIDADE

A determinação da humidade da cortiça é uma pré-condição para se utilizar a cortiça, uma vez que afeta as propriedades físico-mecânicas deste material. Para a medição da humidade existem vários métodos distintos, nestes ensaios foram comparados três.

#### 5.1.1 Estudo do método dielétrico

Este estudo é a base para os seguintes, uma vez que os outros dois métodos vão ser comparados ao método aqua-boy. Neste ensaio analisou-se a ocorrência de variações na leitura da humidade em diferentes zonas do disco. Foram realizadas quatro medições para cada lado do disco, lado com marca e lado sem marca. A Figura 5.1 ilustra os resultados obtidos para as medições efetuadas para cada lado dos discos de classe C.

É perceptível que os valores de humidade medidos em ambos os lados são semelhantes, apresentando em ambos os casos um mínimo de 3,5%, uma moda de valores entre 4% e 4,5%, existindo uma pequena diferença apenas no valor máximo.

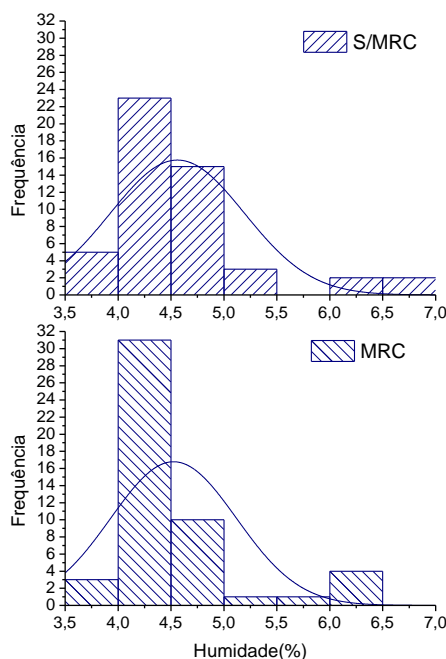


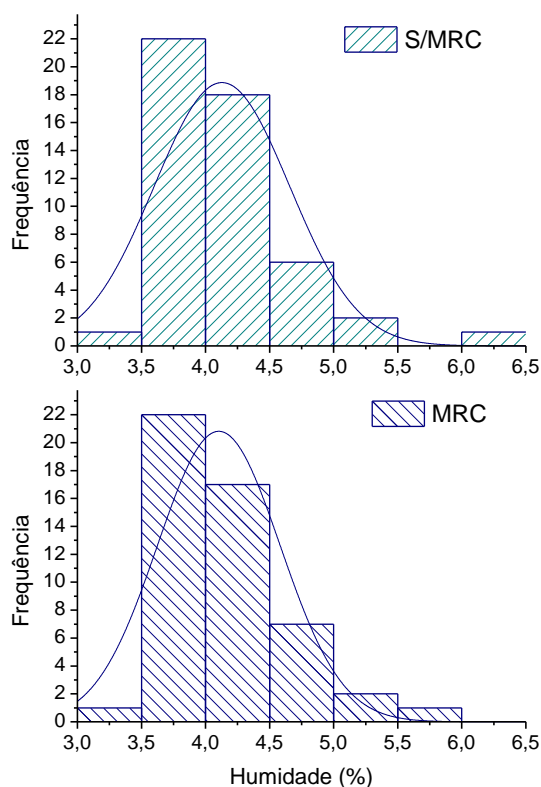
Figura 5.1 - Histogramas de frequência da distribuição da humidade do lado sem marca (S/MRC) e com marca (MRC) - classe C.

Através da ANOVA Tabela 5.1, com um intervalo de confiança (IC) de 95%, foi possível observar e comprovar que os valores de humidade (%) obtidos para ambos os lados do disco não diferem significativamente.

**Tabela 5.1 - Análise de variância (ANOVA) da distribuição da humidade no disco – classe C.**

	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr>F
<b>Modelo</b>	1	0,032	0,032	0,086	0,769
<b>Erro</b>	98	36,936	0,377		
<b>Total</b>	99	36,969			

A Figura 5.2 evidencia os resultados obtidos para a classe A1, mais uma vez as diferenças não são significativas. A moda de valores situa-se um pouco abaixo da classe C, centrando-se a maioria dos discos de 3,5% a 4,5% de humidade.



**Figura 5.2 - Histogramas de frequência da distribuição da humidade do lado sem marca (S/MRC) e com marca (MRC) - classe A1.**

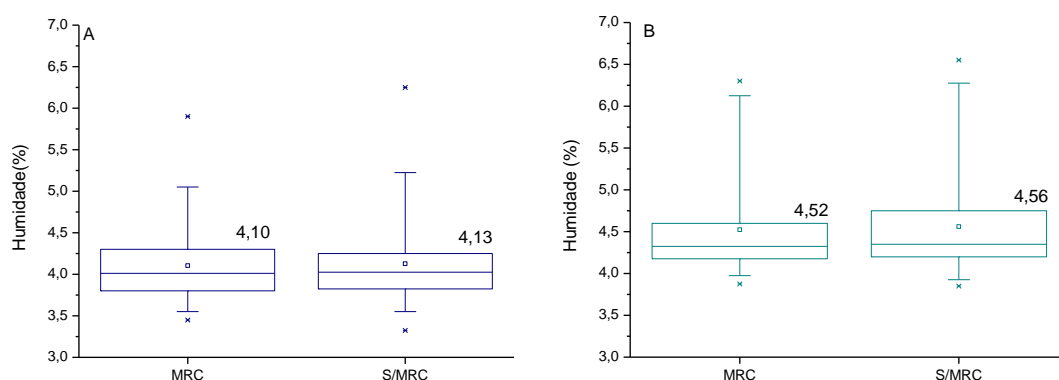
Recorrendo à Tabela 5.2 pode-se observar mais uma vez que os valores de humidade não diferem significativamente entre si.



**Tabela 5.2 - Análise de variância (ANOVA) da distribuição da humidade no disco – classe A1.**

	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr>F
<b>Modelo</b>	1	0,015	0,015	0,059	0,809
<b>Erro</b>	98	24,947	0,255		
<b>Total</b>	99	24,962			

Da observação da Figura 5.3 é possível afirmar que é indiferente medir a humidade dum lado ou do outro. Em ambas as classes, a média e o desvio-padrão não são significativamente diferentes para os lados MRC e S/MRC. Os discos foram previamente escolhidos para que a amostra a medir fosse o mais homogênea possível, excluindo-se discos manchados e demasiado defeituosos à superfície. As pequenas diferenças que mesmo assim podem ser detetadas são provavelmente resultantes da própria estrutura da cortiça.

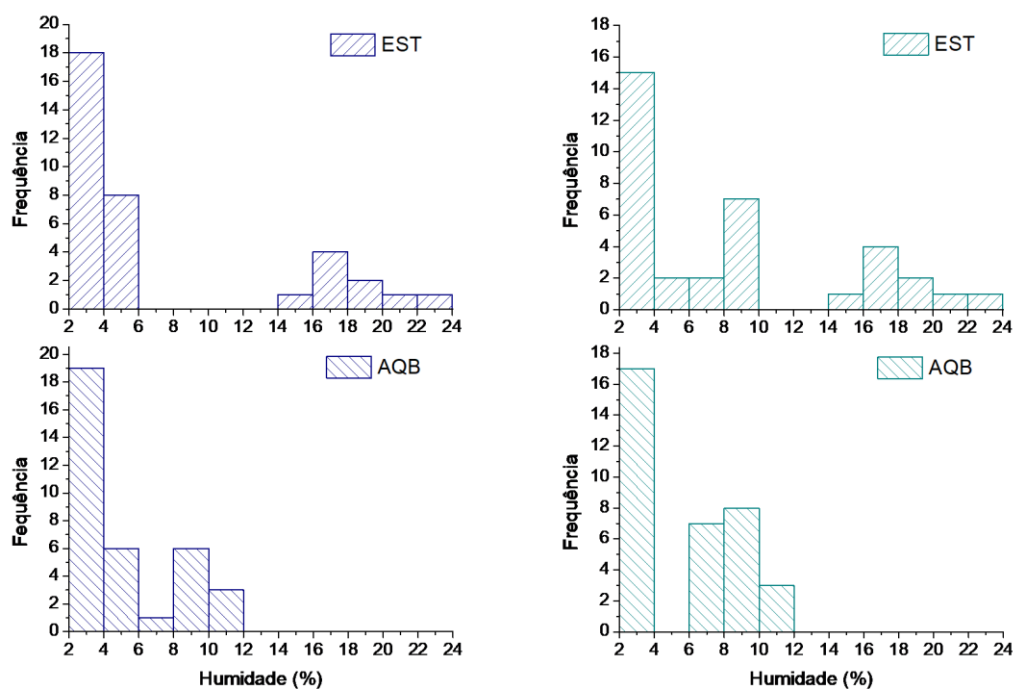


**Figura 5.3 - Análise estatística aos lados medidos para a classe A1 (A) e classe C (B); médias representadas nos gráficos.**

### 5.1.2 Comparação entre o método aqua-boy e estufa

Foi efetuada uma análise estatística para comparar os dois métodos.

A **Figura 5.4** ilustra os resultados obtidos para a humidade dos discos medidos pelos métodos aqua-boy e estufa.



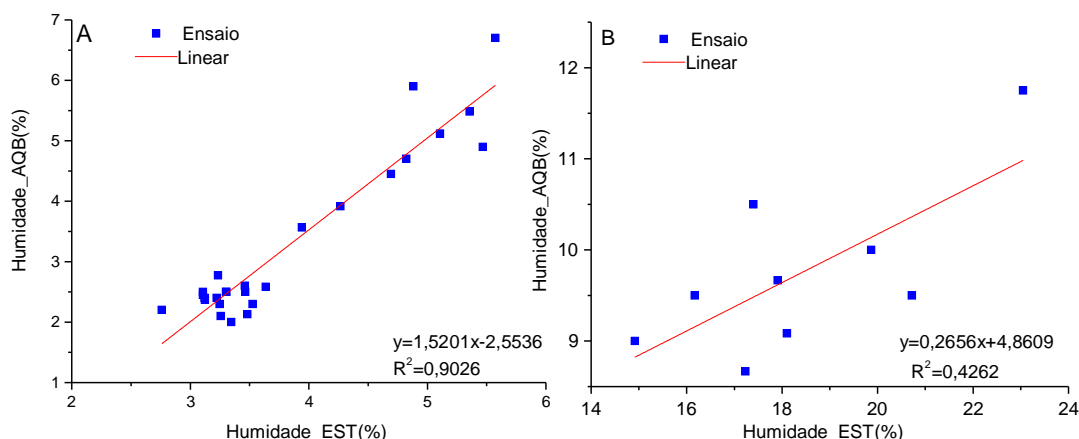
**Figura 5.4 – Histogramas da distribuição da humidade aqua-boy (AQB) vs estufa (EST): classe A1 (esquerda) e classe C (direita).**

O método de estufa apresenta teores de humidade muito superiores face ao método de aqua-boy. É importante referir que foram medidos discos considerando para o método aqua-boy três gamas de humidade, baixa (2-4%), média (4 a 8%) e alta ( $\geq 9\%$ ). Foi necessário recorrer a dois equipamentos aqua-boy de diferentes escalas para as distintas gamas de humidade, uma escala de 2-10% para discos de humidade baixa/média e uma escala de 5-20% para gama alta. É de realçar a diferença significativa para os resultados dos discos da gama alta, que medido pelo aqua-boy os valores não ultrapassam os 12% enquanto que pelo método de estufa têm um máximo de 24%.

### **Correlação entre os métodos: aqua-boy e estufa**

Esta análise tem como intuito verificar as possíveis relações entre os valores experimentais obtidos no desenvolvimento deste trabalho. A análise de correlação efetuou-se separando as gamas baixa/média da gama alta, concordante com a utilização de dois aqua-boys de diferentes escalas.

Na Figura 5.5 e Figura 5.6 encontra-se a análise efetuada para os discos A1 e C, respetivamente. Os valores representados na abcissa representam os teores de humidade obtidos pelo método estufa.



**Figura 5.5 - Correlação entre a humidade medida pelo método aqua-boy e medida pelo método estufa: gamas baixa/média (A) e gama alta (B) – classe A1.**

Os resultados apresentados revelam uma correlação muito forte (coef. de correlação de pearson=0,95) e positiva entre a humidade baixa/média medida pelo aqua-boy e a medida pela estufa. É uma relação também verificada para a gama alta, apresentando uma correlação forte (coef. de correlação de pearson=0,71).

Com o intuito de verificar se é possível estimar os valores de humidade de um método em relação ao outro foi realizada uma análise de regressão linear. Figura 5.5 observa-se que, para um acréscimo na variável independente, existe um acréscimo na variável resposta. O coeficiente de determinação é superior para as gamas de humidade baixa/média ( $R^2=0,90$ ) do que para a gama alta ( $R^2=0,43$ ).

A partir dos dados é possível ainda construir um quadro de análise de variância aplicado à gama baixa/média (Tabela 5.3) e gama alta (Tabela 5.4)

**Tabela 5.3 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e estufa, gama baixa/média – classe A1.**

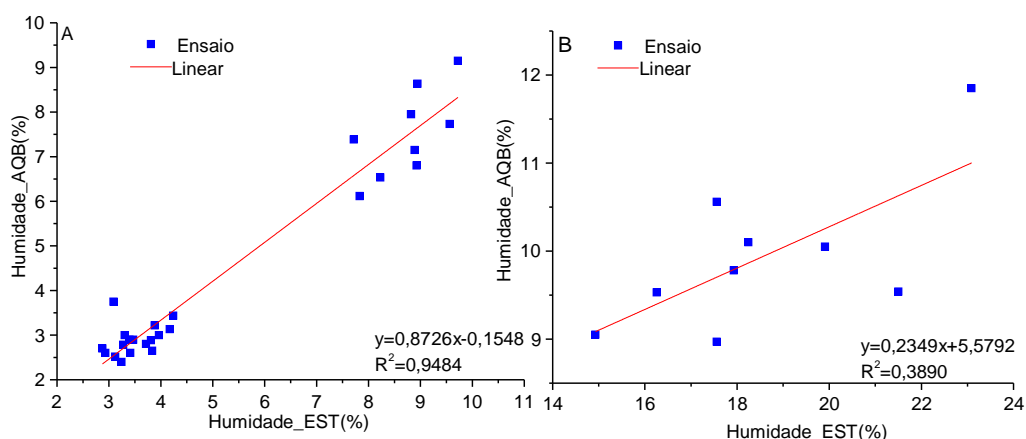
	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr>F
<b>Modelo</b>	1	4,031	4,031	3,052	0,087
<b>Erro</b>	50	66,033	1,321		
<b>Total</b>	51	70,064			

Através da ANOVA foi possível observar e comprovar que os valores de humidade obtidos para cada método na gama baixa/média não apresentam diferenças significativas entre si, no entanto, na gama alta as médias são significativamente diferentes para um IC=95%.

**Tabela 5.4 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e estufa, gama alta – classe A1.**

	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr>F
<b>Modelo</b>	1	335,325	335,325	95,986	<0,0001
<b>Erro</b>	16	55,896	3,493		
<b>Total</b>	17	391,221			

Foi realizada uma análise idêntica para os discos de classe C, que se pode observar na Figura 5.6.



**Figura 5.6 - Correlação entre a humidade medida pelo método aqua-boy e medida pelo método estufa: gamas baixa/média (A) e gama alta (B) – classe C.**

Verifica-se uma correlação forte (coef. de correlação de pearson=0,97) e positiva entre os métodos para a gama baixa/média e uma correlação moderada (coef. de correlação de pearson=0,68) para a gama alta.

A análise de regressão linear, tal como para os discos A1, apresenta um coeficiente de determinação superior para as gamas de humidade baixa/média ( $R^2=0,95$ ) do que para a gama alta ( $R^2=0,39$ ).

**Tabela 5.5 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e estufa, gama baixa/média – classe C.**

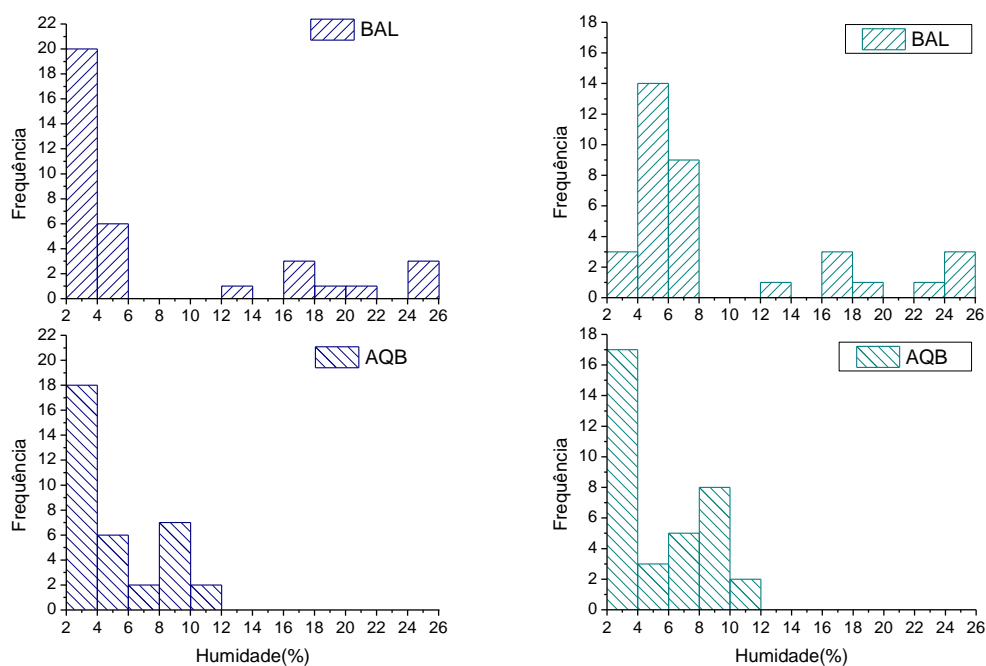
	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr>F
<b>Modelo</b>	1	9,021	9,021	1,498	0,227
<b>Erro</b>	50	301,159	6,023		
<b>Total</b>	51	310,180			

Da análise estatística Tabela 5.5 e Tabela 5.6, dos valores obtidos do estudo para a classe C, obtém-se o mesmo resultado que para classe A1, gama baixa/média não se encontram diferenças significativas, gama alta existe diferença.

**Tabela 5.6 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e estufa, gama alta – classe C.**

	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr>F
<b>Modelo</b>	1	336,309	336,309	104,042	<0,0001
<b>Erro</b>	16	51,719	3,232		
<b>Total</b>	17	388,029			

### 5.1.3 Comparação entre o método aqua-boy e balança

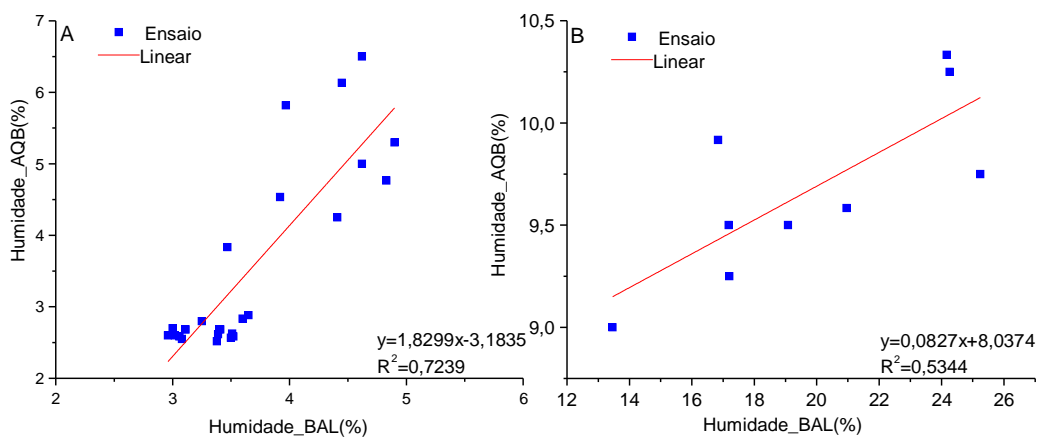


**Figura 5.7 - Correlação entre o método aqua-boy e o método balança para os discos de classe A (esquerda) e classe C (direita).**

O método de balança apresenta valores de humidade superiores face ao método de aqua-boy. Os valores medidos pelo aqua-boy não ultrapassam os 12% enquanto que pelo método da balança têm um máximo de 26%.

### Correlação entre os métodos: aqua-boy e Balança

A análise a seguir apresentada é igual à efetuada no ponto anterior, sendo que agora os valores representados no eixo das abcissas são os teores de humidade obtidos por meio do método balança.



**Figura 5.8 - Correlação entre a humidade medida pelo método aqua-boy e medida pelo método da balança: gamas baixa/média (A) e gama alta (B) – classe A1.**

Verifica-se uma correlação forte (coef. de correlação de pearson=0,85) e positiva entre os métodos para a gama baixa/média e uma correlação mais fraca (coef. de correlação de pearson=0,68) para a gama alta.

A análise de regressão linear apresenta um coeficiente de determinação superior para as gamas de humidade baixa/média ( $R^2=0,72$ ) do que para a gama alta ( $R^2=0,53$ ).

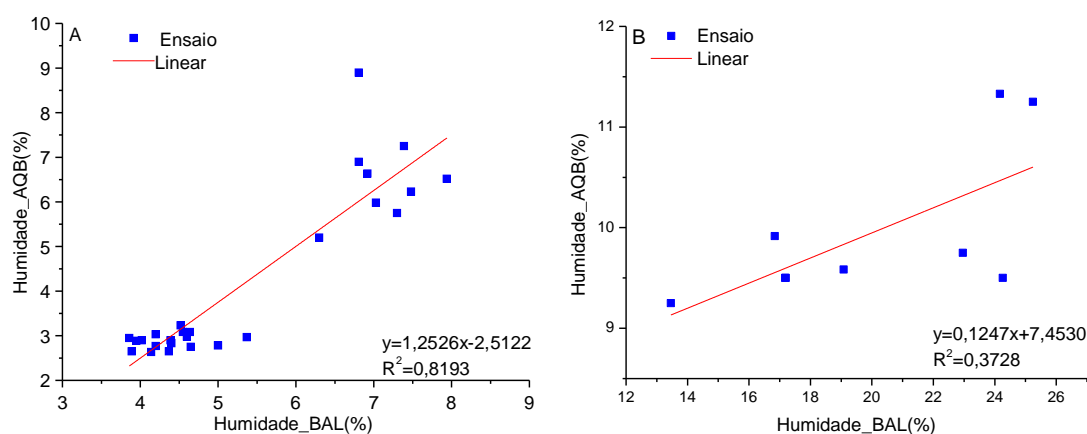
**Tabela 5.7 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e balança, gama baixa/média – classe A1.**

	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr>F
<b>Modelo</b>	1	0,280	0,280	0,271	0,605
<b>Erro</b>	50	51,636	1,033		
<b>Total</b>	51	51,916			

Na análise da Tabela 5.7 e Tabela 5.8 encontra-se novamente apenas diferença estatisticamente significativa (IC=95%) para a gama de humidade alta.

**Tabela 5.8 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e balança, gama alta – classe A1.**

	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr>F
<b>Modelo</b>	1	463,162	463,162	55,074	<0,0001
<b>Erro</b>	16	134,558	8,410		
<b>Total</b>	17	597,719			



**Figura 5.9 - Correlação entre a humidade medida pelo método aqua-boy e medida pelo método da balança: gamas baixa/média (A) e gama alta (B) – classe C.**

Verifica-se uma correlação forte (coef. de correlação de pearson=0,91) e positiva entre os métodos para a gama baixa/média e uma correlação mais fraca (coef. de correlação de pearson=0,67) para a gama alta.

A análise de regressão linear apresenta um coeficiente de determinação superior para as gamas de humidade baixa/média ( $R^2=0,82$ ) do que para a gama alta ( $R^2=0,37$ ).

**Tabela 5.9 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e balança, gama baixa/média – classe C.**

	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr>F
<b>Modelo</b>	1	17,632	17,632	6,386	0,015
<b>Erro</b>	50	138,063	2,761		
<b>Total</b>	51	155,696			

Na análise da Tabela 5.9 e Tabela 5.10 encontra-se novamente apenas diferença estatisticamente significativa (IC=95%) para a gama de humidade alta.

**Tabela 5.10 - Análise de variância para os resultados obtidos pelos métodos aqua-boy e balança, gama alta – classe C.**

	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr>F
<b>Modelo</b>	1	458,136	458,136	50,206	<0,0001
<b>Erro</b>	16	146,002	9,125		
<b>Total</b>	17	604,138			

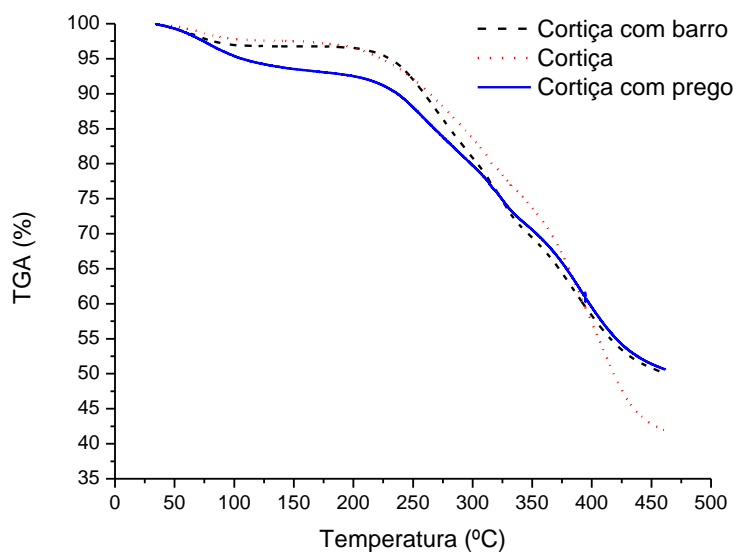
Constata-se com esta análise que os métodos registam valores muito diferentes para humidades altas, sendo o aqua-boy o que regista humidades mais dispares quando comparado aos outros dois métodos. Conclui-se que o método aqua-boy apresenta menor fiabilidade para teores de humidade elevado.

## 5.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

A cortiça, em algumas fases do processamento industrial, é colocada em contacto com fontes de calor, sendo a temperatura um fator importante no seu processamento. O conhecimento das propriedades térmicas torna-se assim bastante importante.

No caso em estudo, discos de cortiça de classes distintas, optou-se por estudar se existem diferenças significativas entre amostras de cortiça aparentemente sem defeitos, amostra com defeito prego e amostra com presença de barro.

As curvas termogravimétricas obtidas para as três amostras podem ser observadas na Figura 5.10. Os gráficos obtidos pelo equipamento podem ser consultados no Anexo II.



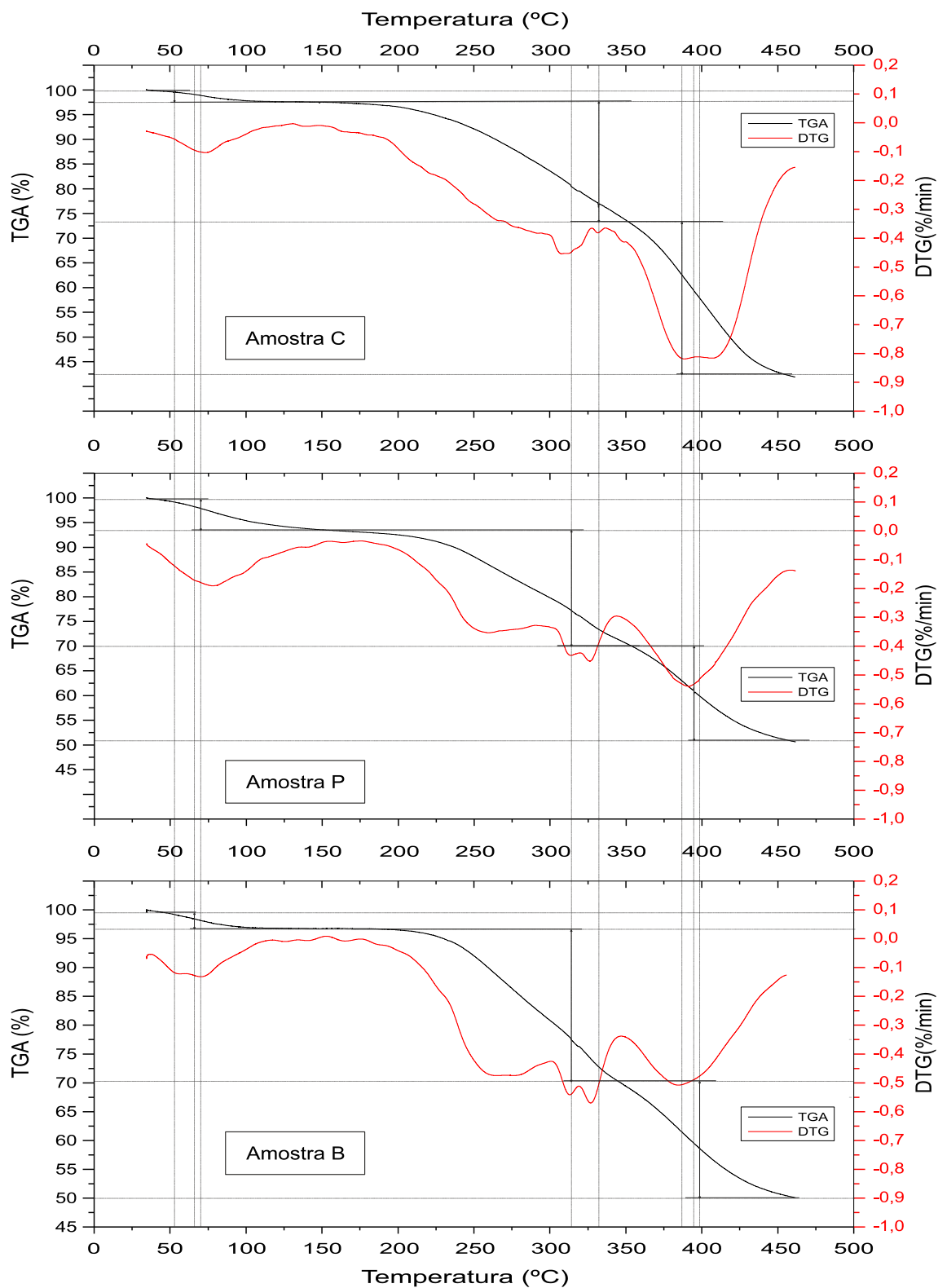
**Figura 5.10 - Termograma de cortiça, cortiça com barro e cortiça com prego.**

Podem ser identificadas nas curvas termogravimétricas da Figura 5.10 três principais regiões. A primeira região, entre a temperatura ambiente e os 150°C, que corresponde a uma perda de massa de 2,3% para a amostra cortiça, 2,9% para a amostra cortiça com barro e de 6,9% para a amostra cortiça com prego e está relacionado com a eliminação de água, como previsto pela literatura [22]. Entre 150°C e 220°C a massa manteve-se constante, indicando que entre estas temperaturas as amostras permanecem estáveis. A degradação térmica da cortiça inicia-se aproximadamente a cerca de 250°C. A maior perda de massa ocorre entre 250-450°, sendo 250°C a temperatura apontada na literatura como a de início da decomposição da suberina, principal componente responsável pelas propriedades fundamentais da cortiça entre as quais a resistência térmica [23]. A nível percentual, entre 250°C e 450°C há uma perda de massa de 54% para a amostra de cortiça, 46% para a amostra com barro e de 41% para a amostra com prego.

As inflexões observadas nas curvas DTG, Figura 5.11, são decorrentes das etapas que envolvem variação de massa na curva termogravimétrica TGA. O ponto de maior intensidade em cada uma das inflexões corresponde à temperatura em que a respetiva reação ocorre mais rapidamente, ou seja, à temperatura de pico. Retira-se das curvas DTG que para as três amostras a temperatura de pico para evaporação de água é cerca de 75°C, e que entre os 100°C até aproximadamente 200°C as amostras apresentam-se estáveis.

De seguida ocorre o início da degradação, que tem para a cortiça uma temperatura de pico de cerca de 300°C, para a amostra de cortiça com prego 250°C e de barro perto dos 275°C. Para a faixa de temperaturas de 300°C-450°C ocorrem vários picos que correspondem a reações de pirólise dos vários constituintes da cortiça.

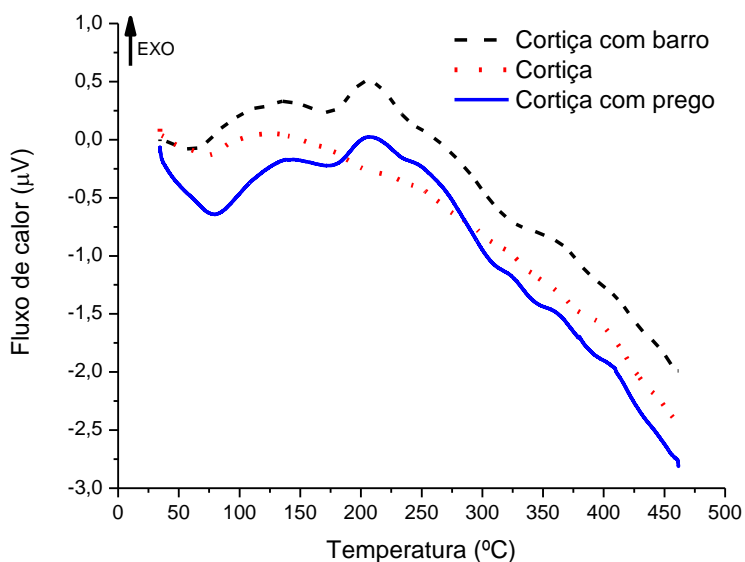




**Figura 5.11 – Termogramas TGA/DTG.**

Como os resultados da análise termogravimétrica indicam a cortiça até aos 100°C perde toda a sua água, e pode ser aquecida até 220°C sem que ocorram mudanças irreversíveis na sua composição, não significando que não tenham ocorrido alterações a nível estrutural para temperaturas inferiores a esta.

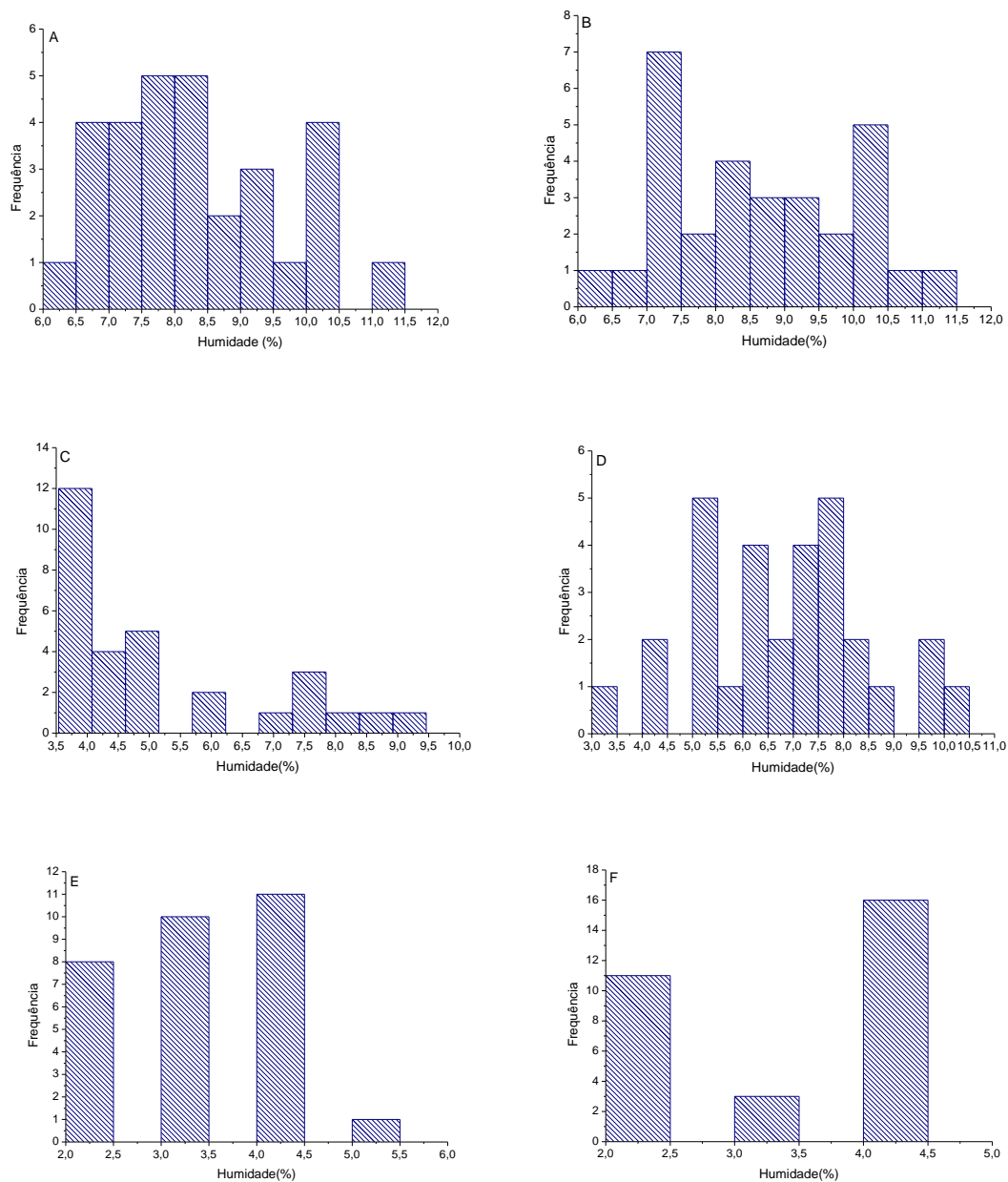
Na Figura 5.12 estão representadas as curvas de DSC para as três amostras em estudo. Na gama de temperaturas baixas, entre 25° a 100°C, o primeiro pico inferior que aparece corresponde à endotérmica de dessorção de água, apresentando a amostra com prego a de maior evaporação de água. As amostras de cortiça com defeito, prego e barro, apresentam um pequeno pico endotérmico seguido de um pico exotérmico (libertação de calor) entre 200-250°C, que indica transições físicas e o início da decomposição da suberina.



**Figura 5.12 - Curvas obtidas na análise de calorimetria diferencial de varrimento para amostra de cortiça, cortiça com barro e cortiça com prego.**

### 5.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VÁRIAS ETAPAS DE PRODUÇÃO DOS DISCOS NA HUMIDADE

A especificação de humidade que se pretende para o disco final, após todas as etapas de produção é entre 4 a 9%. Com o objetivo de perceber se existe uma etapa ao longo do processo que tenha um maior impacto na especificação pretendida foram medidos discos à saída das etapas brocagem, retificação, escolha e estufa. Na Figura 5.13 estão representados os histogramas de frequência de humidade referentes às etapas de produção dos discos.



**Figura 5.13 - Histogramas de frequência da distribuição da humidade: (A) Brocagem, (B) Retificação, (C) Escolha – classe A1, (D) Escolha – classe C, (E) Estufa – classe A1 e (F) Estufa – classe C.**

Constata-se valores de humidade superiores para as etapas brocagem e retificação, sendo o mínimo de humidade medido de 6%. As etapas seguintes, escolha e estufa, apresentam mínimos de 3% e 2%, respetivamente, no entanto é possível apontar a etapa estufa como crítica uma vez que os valores de humidade se encontram entre 2-5%.

**Tabela 5.11 - Quadro resumo das humidades obtidas nas várias etapas de produção dos discos.**

	Mínimo	Média	Máximo
<b>Brocagem</b>	6,00	8,07	11,00
<b>Retificação</b>	6,00	8,38	11,00
<b>Escolha_A1</b>	4,00	5,27	9,00
<b>Escolha_C</b>	3,00	6,58	10,00
<b>Estufa_A1</b>	2,00	3,17	5,00
<b>Estufa_C</b>	2,00	3,17	4,00

A Tabela 5.11 resume os resultados obtidos, constata-se que ocorre uma diminuição significativa de humidade entre as etapas de retificação e de escolha, visível pelos valores de mínimos e da média. É notório uma diferença entre classes na escolha, no entanto as amostras não apresentam uma diferença estatisticamente diferente, uma vez que a média da classe A1 para C aumenta em apenas 1,31%. A diminuição de humidade entre retificação e escolha pode ser motivada pela fricção a que os discos são sujeitos pela lixa na retificação e pelo seu armazenamento em silos em espaços quentes e secos. A estufa aparenta ser a etapa com mais influência na redução de humidade, apresentando discos com humidades entre 2-5%, verificando-se uma diminuição significativa para o início da produção (brocagem) em que os valores se encontravam entre 6-11%.

## 5.4 ESTUDO DA CINÉTICA DE HUMIDIFICAÇÃO/DESUMIDIFICAÇÃO

A adsorção e a dessorção são processos dependentes do tempo como se pode verificar nos ensaios realizados. É necessário conhecer não apenas o teor de equilíbrio, mas também a taxa de adsorção/dessorção, ou seja, a cinética do processo. O método de medição de humidade utilizado foi o aqua-boy que tem como limitação não medir abaixo de 2%, resultando que algumas das amostras medidas utilizando outro método podiam revelar valores de humidade inferiores a 2%.

O estudo cinético da humidificação/desumidificação foi realizado aplicando-se o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 2). O ajuste ao modelo foi realizado recorrendo à ferramenta Solver do Excel.

$$HR = A_0 + (1 - A_1 e^{-k_1 t})$$

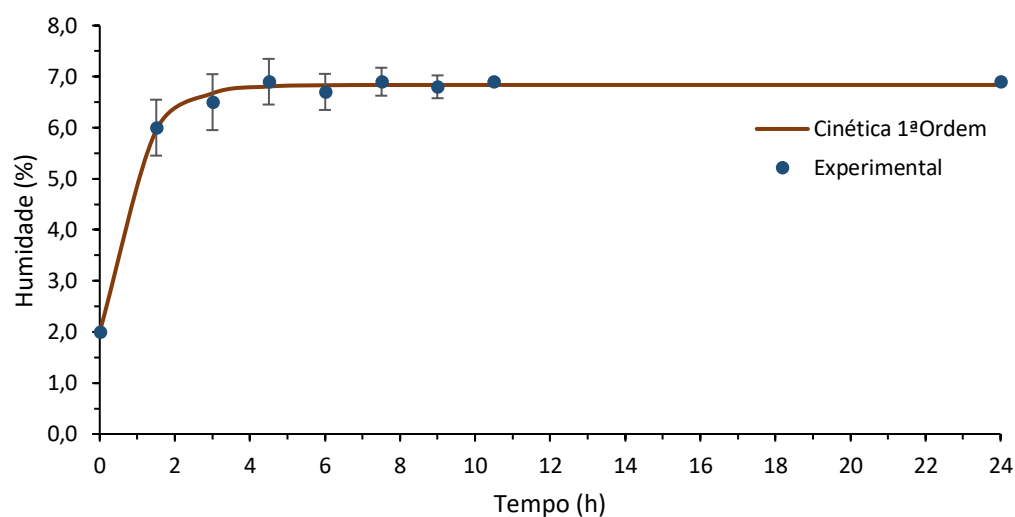
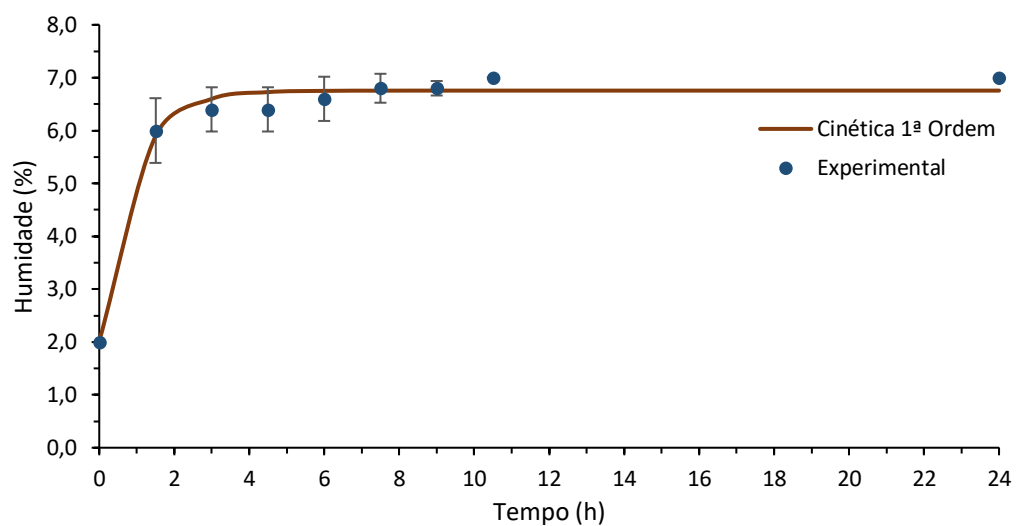
**Equação 2 - Cinética de pseudo-primeira ordem.**

### 5.4.1 Humidificação

**Ensaio 1:** T=40°C; HR=90%

Primeiramente efetuou-se a comparação dos dados para a humidificação a 90% de HR para as temperaturas de 40°C (Figura 5.14) e 50°C (Figura 5.15).

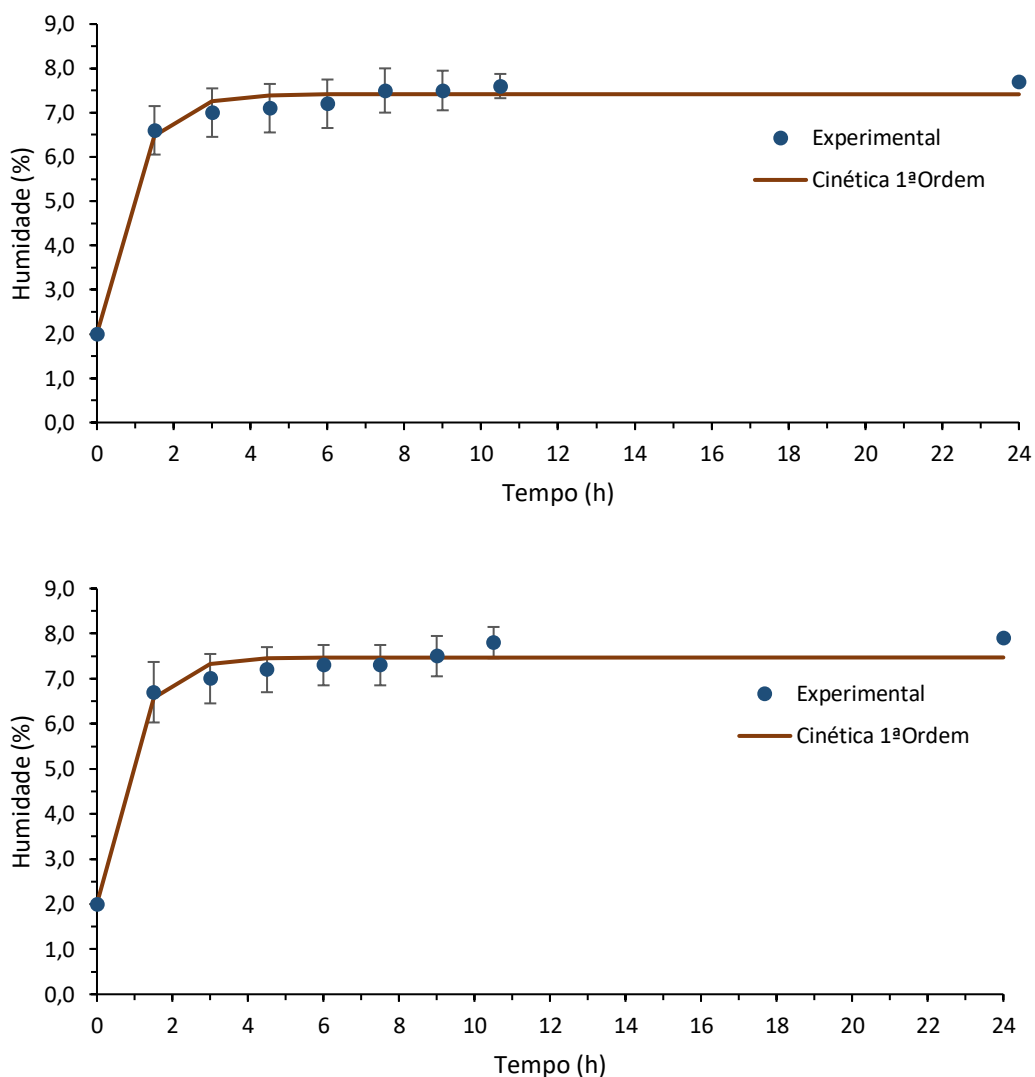
Verifica-se um comportamento comum nas duas classes: um aumento de humidade significativo nos tempos iniciais, que se tornou gradualmente mais lenta até alcançar o equilíbrio em um tempo de aproximadamente 4,5 horas, a partir desse ponto uma estabilização para uma humidade de 7%, para a primeira temperatura estudada. O patamar do ajuste não é igual ao patamar real dos valores experimentais, é possível constatar que o ajuste devolve valores de humidades de equilíbrio inferiores.



**Figura 5.14 – Valores observados e cinética estimada para humidificação a 40°C e 90% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo).**

**Ensaio 2:** T=50°C; HR=90%

No caso da temperatura de 50°C, o comportamento inicial é semelhante ao do ensaio anterior, mas a humidade de equilíbrio é superior em 1%.



**Figura 5.15 - Valores observados e cinética estimada para humidificação a 50°C e 90% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo).**

As curvas ajustadas apresentam um desenvolvimento próximo dos resultados experimentais. Na maioria dos casos a aproximação passa por quase todos os pontos mais próximos e para os pontos mais distantes faz uma interpolação entre pontos.

A Tabela 5.12 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos para cada uma das temperaturas de humidificação estudadas.

**Tabela 5.12 - Parâmetros obtidos como ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem: 90%HR.**

	A1		C	
Parâmetros	T=40°C	T=50°C	T=40°C	T=50°C
A0	5,76	6,41	5,84	6,47
A1	4,74	5,4	4,83	5,46
$k(h^{-1})$	1,14	1,17	1,13	1,20

Observa-se que a constante cinética para a temperatura de 50°C apresenta um valor mais elevado, confirmando que uma temperatura superior para a mesma humidade apresenta uma cinética de adsorção mais rápida.

**Tabela 5.13 – Valores máximos de humidade obtidos nos ensaios de humedificação.**

		Máximo
<b>40C; 90%</b>	A1	7,00
	C	6,90
<b>50C; 90%</b>	A1	7,70
	C	7,90

Os discos de classes diferentes não apresentam comportamentos diferentes no processo de humedificação, dado que o valor máximo atingido de humidade é semelhante.

Tendo em conta os resultados expostos para as duas temperaturas, 40°C e 50°C, a humedificação a uma temperatura superior permite uma humedificação mais eficaz, um aumento superior de humidade. A conclusão apenas se refere entre as duas temperaturas estudadas, não foram avaliadas temperaturas superiores para a humidade relativa estudada.

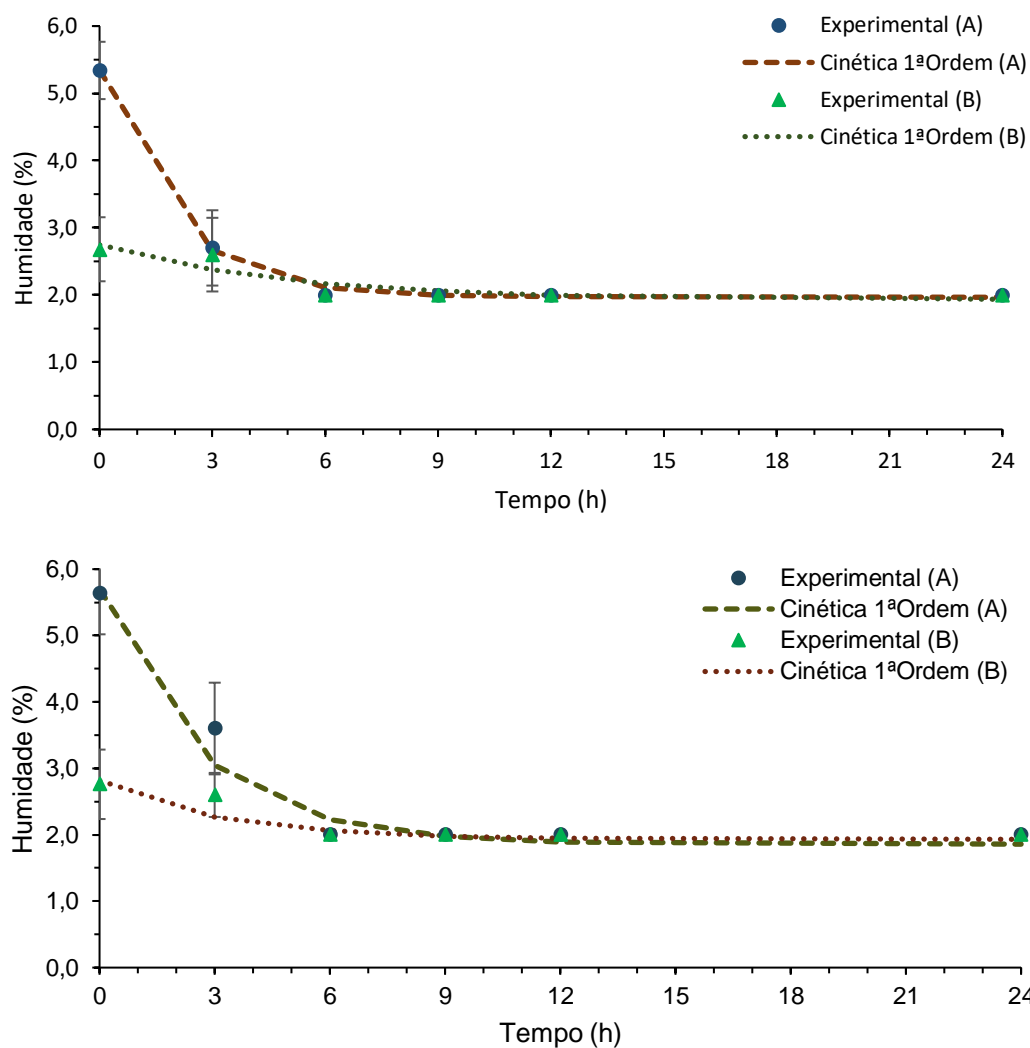
#### **5.4.2 Desumidificação**

As condições de operação escolhidas para a desumidificação tiveram por base as medições de temperatura do armazém de armazenamento dos discos que regista nos meses de Verão temperaturas de 40°C e humidade  $\leq 20\%$ . Encontra-se no Anexo III, um gráfico da variação das condições da câmara com a abertura da mesma.

##### **Ensaio 1: T=40°C; HR=20%**

Neste ensaio estuda-se dois grupos distintos de humidade inicial para cada classe: ensaio (A), discos de humidade inicial entre 5 -6% e ensaio (B) entre 2,5-3%.

Na Figura 5.16 é explícito que a humidade inicial é um fator indiferente para o valor de equilíbrio final, uma vez que a humidade atingida passado seis horas (classe A1) ou nove horas (classe C), do disco a estabilizar na câmara, converge para o mesmo valor de 2%. Outro aspeto que é evidente nos gráficos é a curvatura inicial mais acentuada no caso A, indicando uma cinética mais rápida na perda de humidades superiores.



**Figura 5.16 - Valores observados e cinética estimada para desumidificação a 40°C e 20% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo).**

É possível constatar na Tabela 5.14 o valor da constante  $k$ , reforçando a cinética mais rápida para o caso A.

**Tabela 5.14 - Parâmetros obtidos como ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem: 20%HR; humidade inicial diferente: Halta(A) e Hbaixa(B).**

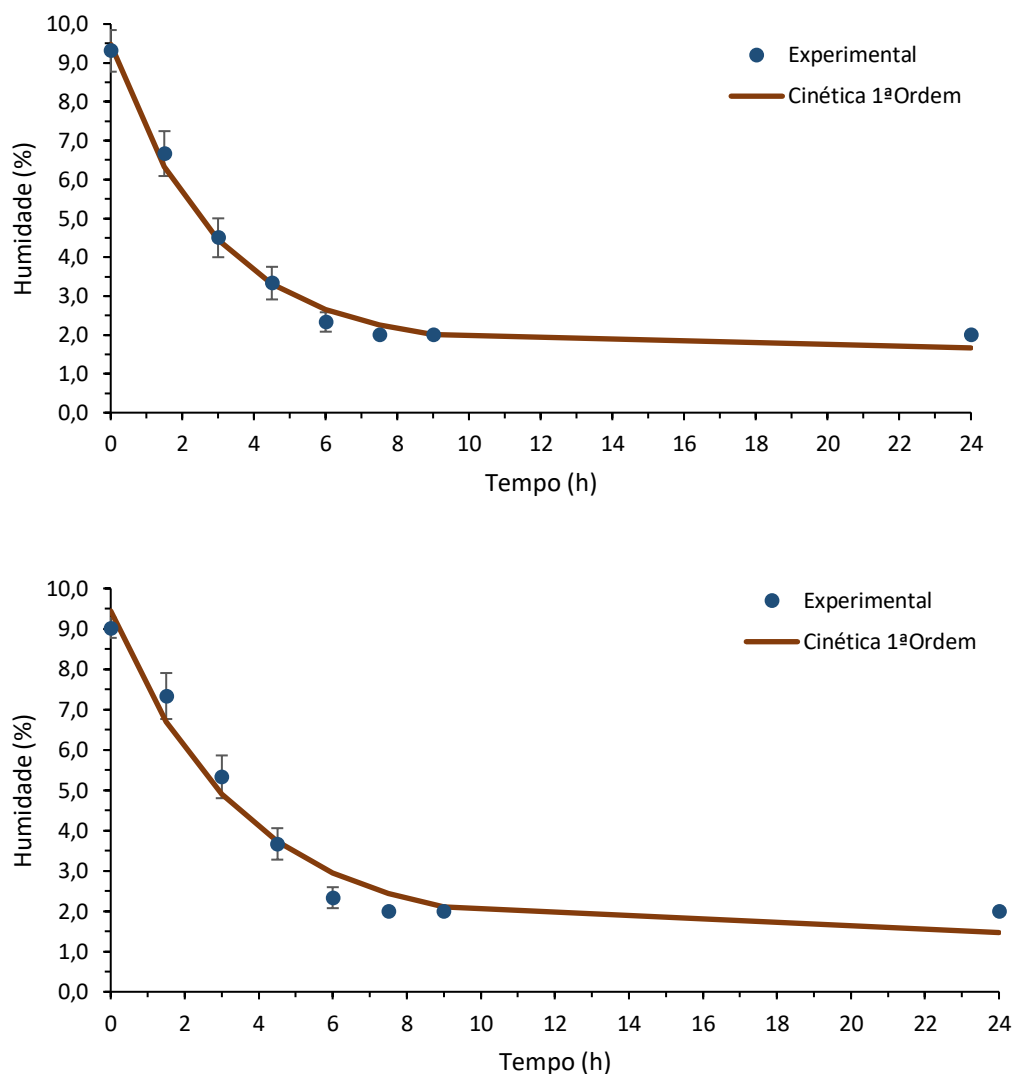
	A1		C	
Parâmetros	T=40°C (A)	T=40°C (B)	T=40°C (A)	T=40°C (B)
A0	2,97	2,93	2,86	2,93
A1	3,38	0,82	3,84	0,89
$k(h^{-1})$	0,53	0,20	0,39	0,32

É possível visualizar a influência do conteúdo de humidade, sendo o processo de secagem mais rápido para discos mais húmidos. Isto deve-se à natureza da ligação da água ao material, para percentagens de humidade superiores, esta é removida com maior facilidade.



**Ensaio 2: T=50°C; HR=20%**

Foi realizado mais um ensaio de desumidificação, com uma temperatura de 50°C, para estudar a influência da temperatura a uma humidade relativa baixa. É possível observar na Figura 5.17 que durante as primeiras três horas a perda de humidade é rápida, de seguida vai diminuindo gradualmente até estabilizar a 2%



**Figura 5.17 - Valores observados e cinética estimada para desumidificação a 50°C e 20% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo).**

A Tabela 5.15 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos para a temperatura de 40°C, humidade inicial alta e temperatura de 50°C.

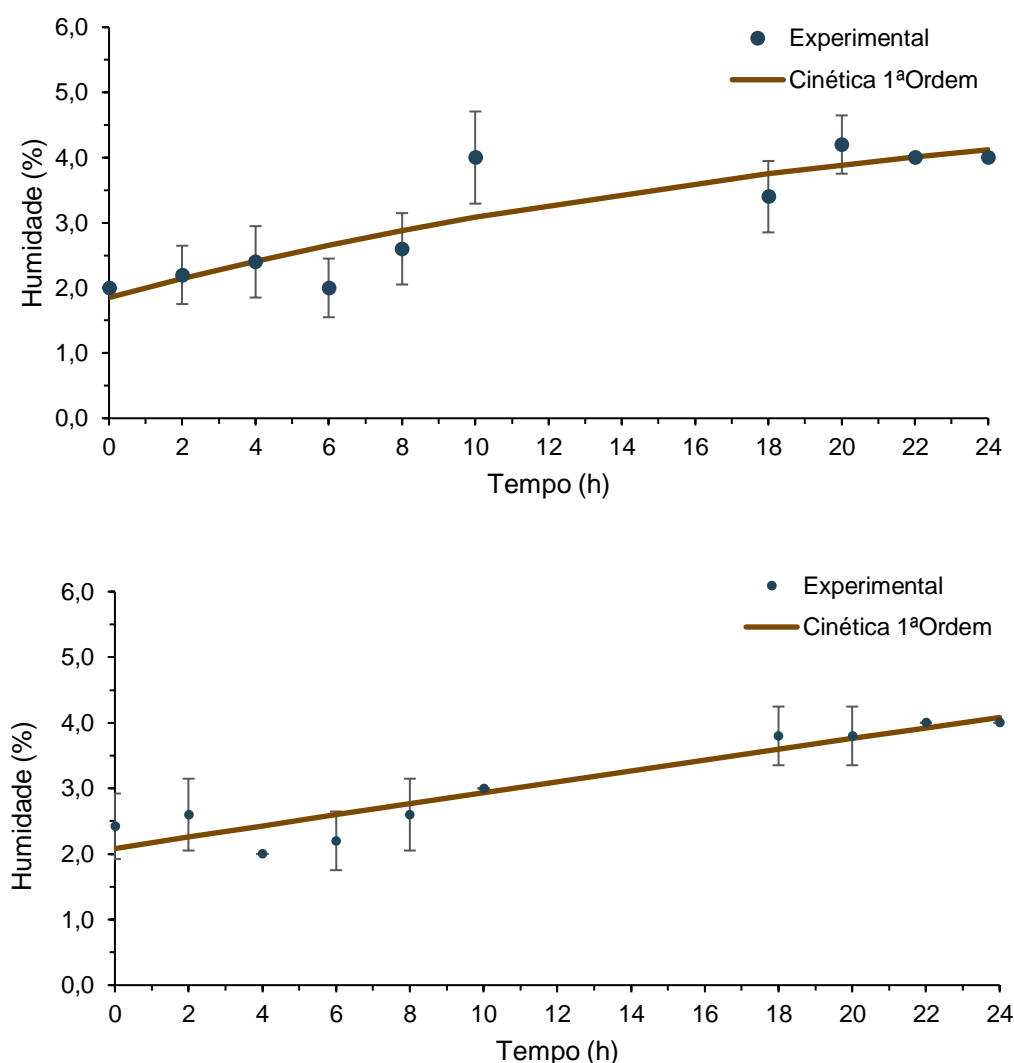
**Tabela 5.15 - Parâmetros obtidos como ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem: 20%HR.**

	A1		C	
Parâmetros	T=40°C (A)	T=50°C	T=40°C (A)	T=50°C
A0	2,97	2,66	2,86	2,46
A1	3,38	7,82	3,84	7,98
k(h <sup>-1</sup> )	0,53	0,34	0,39	0,28

Os resultados indicam que para humidades relativas baixas, no presente estudo 20%, e para temperaturas  $\geq 40^{\circ}\text{C}$  os discos perdem rapidamente humidade. Conclui-se que as condições ambientais (T e HR) têm uma influência significativa na desumidificação dos discos. Dado que os discos são produzidos em Ponte-Sôr e utilizados em Coruche, o transporte e armazenamento também influenciam as baixas humidades medidas à receção dos discos em Coruche.

#### 5.4.3 Simulação das condições de T, HR da estufa de remoção de TCA

Neste ensaio estudou-se a influência das condições operatórias da estufa de remoção de TCA na humidade dos discos, estudou-se duas humidades diferentes, uma baixa ( $\sim 2\%$ ) e uma alta ( $\sim 9\%$ ), no primeiro caso (Figura 5.18) ocorre humidificação até um valor de 4%, no segundo (Figura 5.19) o processo inverso, mas uma humidade de equilíbrio também de 4%. Encontra-se no Anexo III, um gráfico da variação das condições da câmara com a abertura da mesma.



**Figura 5.18 - Valores observados e cinética estimada para as condições de operação de  $70^{\circ}\text{C}$  e 60% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo) – humidade inicial baixa.**

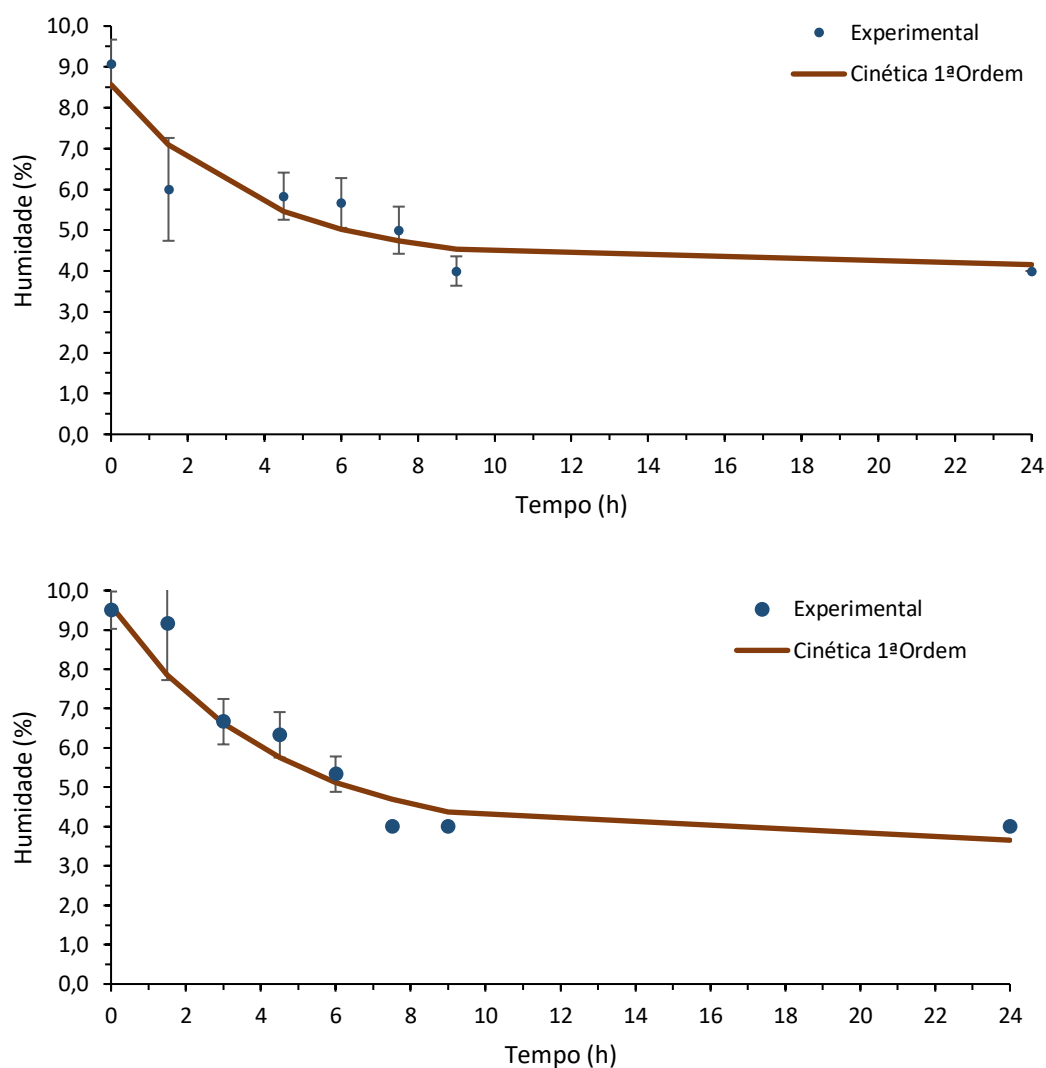


Figura 5.19 - Valores observados e cinética estimada para as condições de operação de 70°C e 60% de HR; classe A1 (cima) e classe C (baixo) – humidade inicial alta.

Tabela 5.16 - Parâmetros obtidos como ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem: 60%HR.

	A1		C	
Parâmetros	T=70°C (Hbaixa)	T=70°C(Halta)	T=70°C(Hbaixa)	T=70°C(Halta)
A0	4,343	5,149	3,598	4,632
A1	3,491	4,417	3,686	5,981
k(h <sup>-1</sup> )	0,044	0,270	0,080	0,231

As condições de temperatura e humidade utilizadas na estufa de descontaminação de TCA, para discos de humidades altas, reduzem a humidade para um valor de 4%.

Os resultados da qualidade do ajuste da equação cinética de pseudo-primeira ordem, estão representados na Tabela 5.17.

**Tabela 5.17 – Resultados do ajuste da equação de pseudo-primeira ordem.**

T,HR	Classe	SSE	R	R <sup>2</sup>
40C, 90%	A1	0,3	0,99	0,98
40C, 90%	C	0,07	0,99	0,99
50C, 90%	A1	0,34	0,99	0,98
50C, 90%	C	0,53	0,98	0,97
40C, 20%	A1_Hbaixa	0,09	0,91	0,83
40C, 20%	A1_Halta	0,02	0,99	0,99
40C, 20%	C_Hbaixa	0,12	0,92	0,84
40C, 20%	C_Halta	0,39	0,98	0,97
50C, 20%	A1	0,43	0,99	0,99
50C, 20%	C	1,61	0,98	0,97
70C, 60%	A1_Hbaixa	1,62	0,89	0,79
70C, 60%	C_Hbaixa	0,67	0,94	0,88
70C, 60%	A1_Halta	2,39	0,93	0,86
70C, 60%	C_Halta	2,84	0,96	0,93

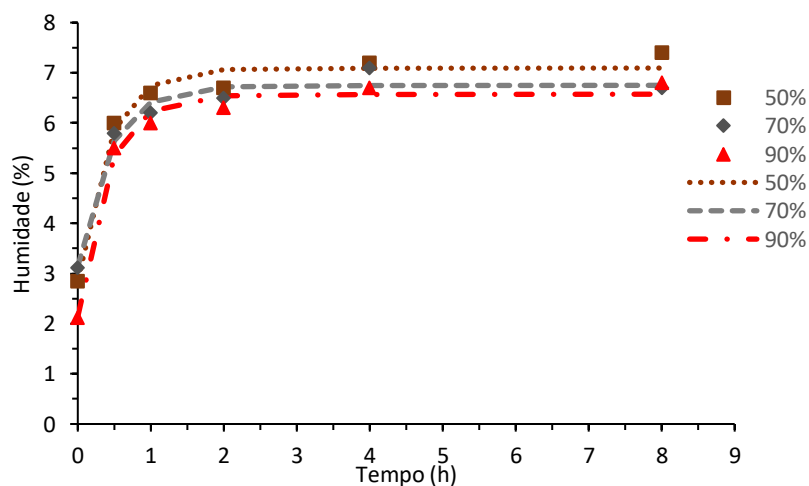
Como é observável, o modelo proposto globalmente pode ser aplicado para os casos estudados.

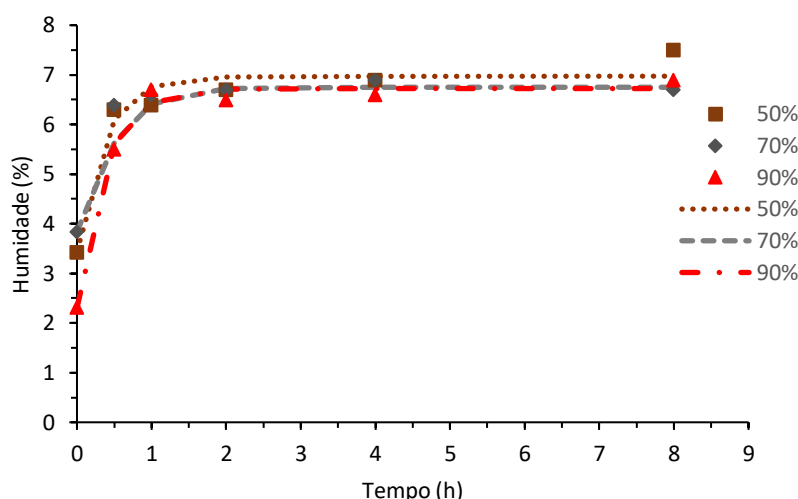
## 5.5 ESTUDO DO EFEITO DA VENTILAÇÃO

Com o objetivo de completar o estudo da cinética foi analisada a potencial influência da ventilação na humidificação dos discos. Não foi possível estudar o comportamento higroscópico com percentagem de ventilação inferior a 50%, uma vez que o equipamento não o permitia.

Realizaram-se três ensaios em que as variáveis humidade relativa, temperatura e humidade inicial dos discos, fossem muito próximas, variando apenas a ventilação (50,70 e 90% de intensidade). Na Figura 5.20 está representada a evolução da humidade ao longo do tempo, para as condições usadas nos ensaios e o seu ajuste.

Analisando a Figura 5.20, constata-se que a velocidade inicial de humidificação é semelhante para as três condições.





**Figura 5.20 - Valores observados e cinética estimada para diferentes condições de ventilação; classe A1 (cima) e classe C (baixo); T=40°C, HR=90%.**

Os parâmetros associados ao ajuste da cinética estão apresentados na Tabela 5.18, os valores da constante cinética,  $k$ , constata-se uma velocidade superior para a humificação a ventilação a 50% do que 90%, mas tal acontece por a humidade inicial do segundo ser ligeiramente mais baixa.

**Tabela 5.18 - Parâmetros cinéticos para as diferentes condições de ventilação (50, 70 e 90%).**

	A1			C		
Parâmetros	50%	70%	90%	50%	70%	90%
$A_0$	6,09	5,75	5,59	5,97	6,25	5,73
$A_1$	4,22	3,60	3,77	3,53	3,41	3,43
$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$	2,50	2,37	2,20	2,81	2,37	2,33

## 5.6 ANÁLISE DAS CURVAS HIGROSCÓPICAS ATRAVÉS DE MODELOS MATEMÁTICOS

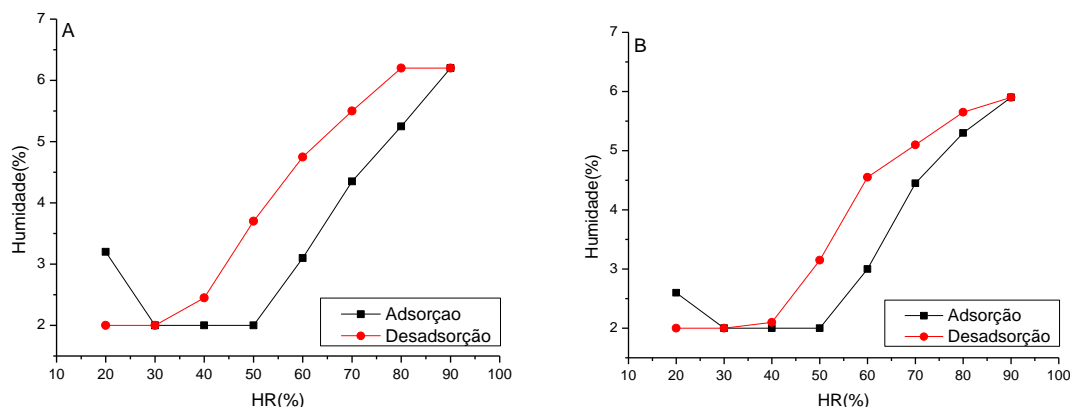
O objetivo deste estudo centra-se na explicação, mediante o ajuste de modelos de regressão não linear, da evolução da humidade intrínseca aos discos de cortiça ao fazer-se variar a humidade relativa.

As curvas higroscópicas obtidas para os sistemas ensaiados são apresentadas de seguida.

### Ensaio 1

O primeiro ensaio foi realizado com intervalos de medição de humidade com o aqua-boy de 2 horas e com variação em 10% na humidade relativa entre 20 a 90%, e de volta a 20%. O ensaio foi realizado a uma temperatura de 40°C.

A Figura 5.21 ilustra a humidade do disco em função da humidade relativa para as duas classes estudadas.



**Figura 5.21 – Curvas higroscópicas: classe A1 (A) e classe C (B).**

Para todos os ensaios foi notório um crescente aumento do teor de humidade para os patamares de HR superiores a 50%. O primeiro valor das curvas de adsorção, apresenta uma humidade do disco mais elevada a 20% de HR pois os discos ainda não estavam em equilíbrio com as condições da câmara.

Numa análise geral ambas as classes apresentaram histerese entre a curva de adsorção e dessorção valores de humidade do disco superiores ao diminuir a humidade relativa em relação ao aumento.

Com os dados obtidos aplicou-se um ajuste de modelos de isotérmicas estudados na literatura para estudos do comportamento higroscópico da cortiça [24]. O ajuste aos modelos foi realizado recorrendo à ferramenta Solver do Excel. Os modelos de isotérmicas selecionados para aplicar foram aqueles que se esperavam melhores resultados. Os modelos aplicados foram os seguintes:

$$M = \frac{H}{P_1 + P_2 - P_3(0,01H)^2}$$

**Equação 3 – Modelo de Dent.**

$$M = \frac{P_1}{\frac{P_2}{H} - 1} + \frac{P_3}{\frac{P_4}{H} + 1}$$

**Equação 4 - Modelo Empírico.**

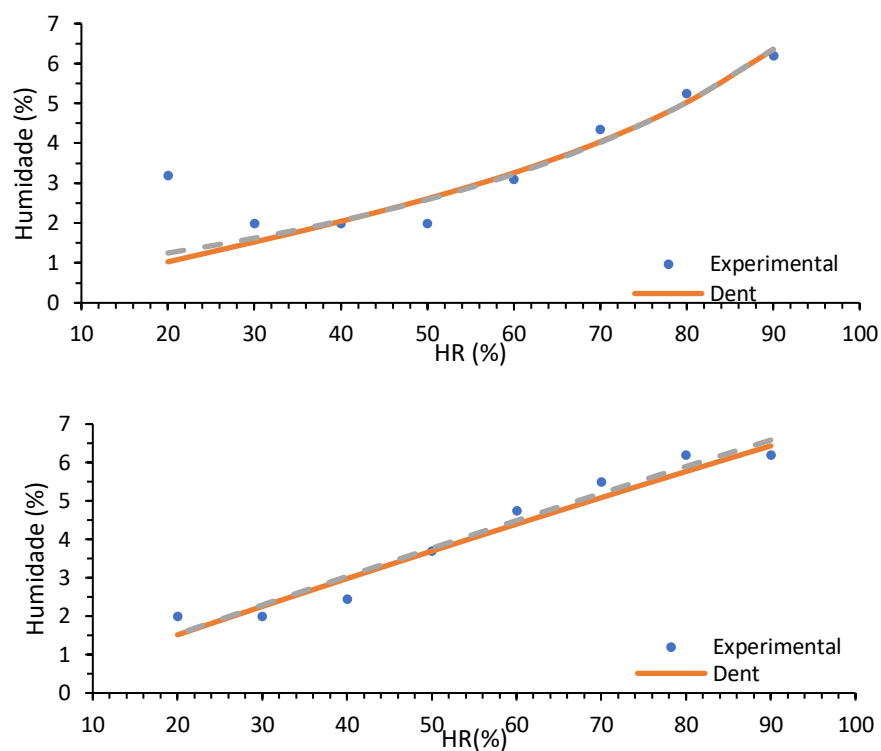
**Onde:**

M = humidade do disco (%)

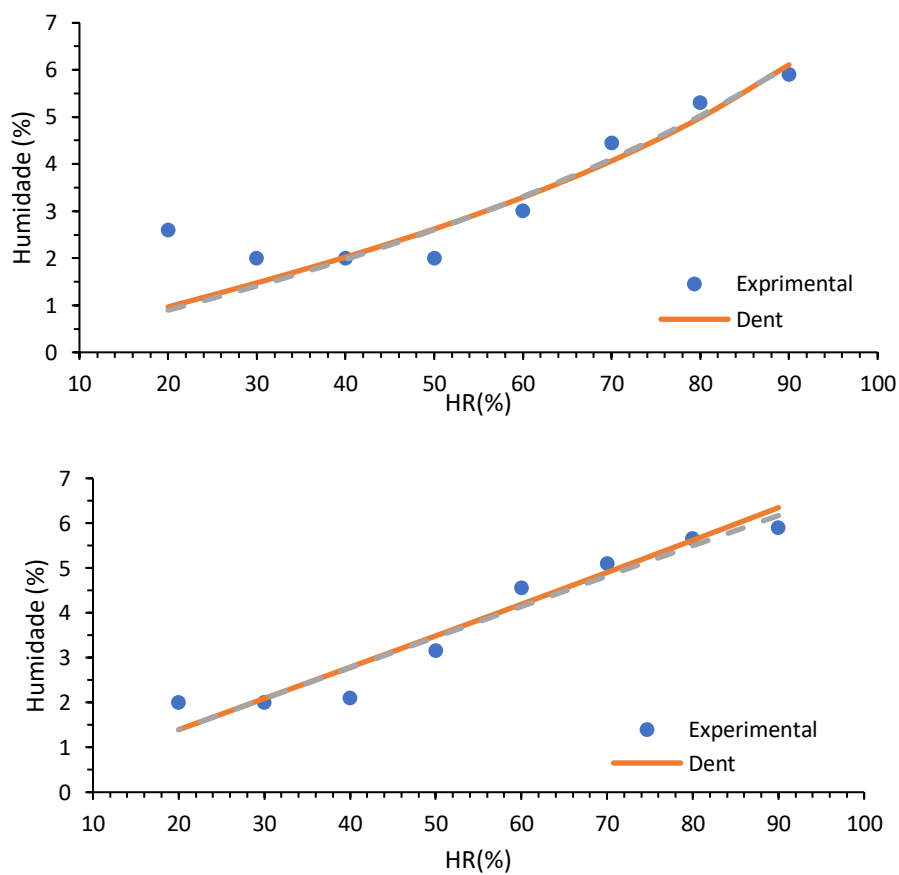
H = humidade relativa do ar (%)

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub> = parâmetros a determinar em cada equação.

A Figura 5.22 e a Figura 5.23 apresentam os resultados obtidos no ajuste destes modelos aos resultados experimentais do ensaio 1.



**Figura 5.22 - Variação da humidade do disco com a humidade relativa do ar a uma temperatura de 40°C; adsorção (cima) e dessorção (baixo) – classe A1.**



**Figura 5.23 - Variação da humidade do disco com a humidade relativa do ar a uma temperatura de 40°C; adsorção (cima) e dessorção (baixo) – classe C.**

Da comparação das curvas higroscópicas das duas classes atesta-se que estas não diferem significativamente. Neste ensaio nenhum dos modelos representa da melhor forma o comportamento higroscópico da cortiça para a dessorção, uma vez que era previsto, como estudado na literatura, e como demonstra os resultados experimentais uma curva sigmóide.

As tabelas seguintes (Tabela 5.19 e Tabela 5.20) apresentam os parâmetros calculados pelo ajuste dos modelos do comportamento higroscópico da cortiça.

**Tabela 5.19 - Parâmetros ajustados pelo modelo Dent – ensaio 1.**

	P1	P2	P3
A1 (ads)	<b>18</b>	<b>11</b>	<b>16</b>
C (ads)	<b>21,01</b>	<b>0</b>	<b>7,75</b>
A1 (des)	<b>12,98</b>	<b>1,12</b>	<b>0</b>
C (des)	<b>14,31</b>	<b>0,31</b>	<b>0,50</b>

**Tabela 5.20 - Parâmetros ajustados pelo modelo empírico – ensaio 1.**

	P1	P2	P3	P4
A1 (ads)	<b>3,97</b>	<b>152,69</b>	<b>0,65</b>	<b>0</b>
C (ads)	<b>7,50</b>	<b>209,33</b>	<b>4,76</b>	<b>900,25</b>
A1 (des)	<b>0,02</b>	<b>0</b>	<b>92,46</b>	<b>1170,16</b>
C (des)	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>306,42</b>	<b>4380,88</b>

Os resultados da análise da variância estão resumidos na Tabela 5.21.

**Tabela 5.21 - Análise de variância aos modelos aplicados - Ensaio 1.**

	Classe A1			Classe C		
	SQ (total)	gl (total)	Pr	SQ (total)	gl (total)	Pr
<b>Dent_ads</b>	41,521	15	0,750	39,906	15	0,803
<b>Emp_ads</b>	40,243	15	0,777	40,737	15	0,791
<b>Dent_des</b>	43,668	15	0,924	40,86	15	0,96
<b>Emp_des</b>	44,759	15	0,999	39,428	15	0,986

As quatro curvas estudadas não apresentam diferenças significativas para os dados experimentais.

Na Tabela 5.22 encontram-se registados os valores de humidade obtidos nos processos de adsorção e dessorção. No processo de adsorção do ensaio 1 só a partir de 60% de HR é que o disco iniciou a sua humidificação. Comparando os processos de adsorção/dessorção observam-se valores de humidades superiores na dessorção, indiciando a existência do fenómeno de histerese na cortiça.



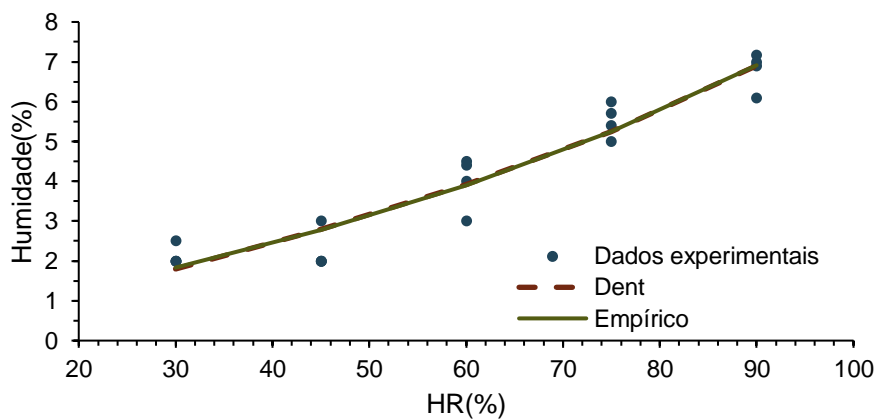
**Tabela 5.22 - Valores experimentais obtidos de humidade medida pelo aqua-boy – ensaio 1.**

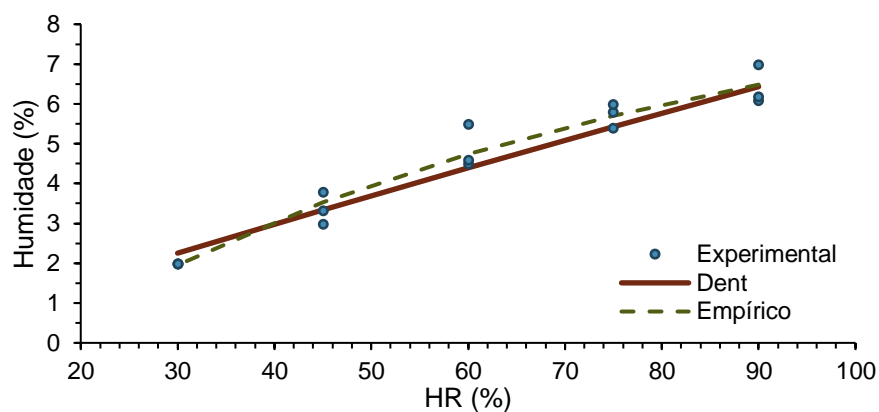
<b>Adsorção</b>		
<b>HR(%)</b>	<b>Classe A1</b>	<b>Classe C</b>
20	3,20	2,60
30	2,00	2,00
40	2,00	2,00
50	2,00	2,00
60	3,10	3,00
70	4,35	4,45
80	5,25	5,30
90	6,20	5,90
<b>Dessorção</b>		
<b>HR(%)</b>	<b>Classe A1</b>	<b>Classe C</b>
90	6,20	5,90
80	6,20	5,65
70	5,50	5,10
60	4,75	4,55
50	3,70	3,15
40	2,45	2,10
30	2,00	2,00
20	2,00	2,00

## Ensaio 2

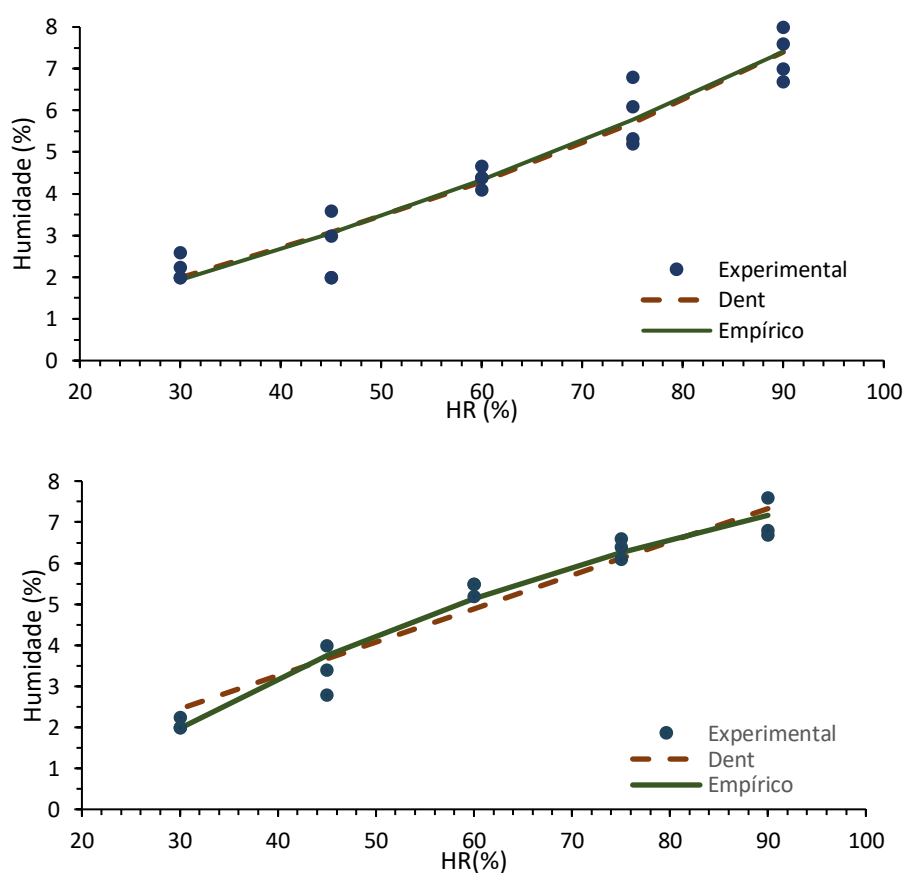
Foi efetuado um segundo ensaio definindo um novo tempo entre medições de 4 horas, uma variação de humidade relativa em 15% entre 30 a 90%, e estudou-se quatro adsorções e três dessorções. A Figura 5.24 e a Figura 5.25 apresentam os dados experimentais dos quatro ensaios de adsorção e dos três de dessorção, para classe A1 e C, respetivamente.

Com os ensaios dinâmicos foi possível verificar que apesar das oscilações de HR serem de curta duração todos os discos variam o teor de humidade com as transições.





**Figura 5.24 – Curvas ajustadas dos valores estimados pelos modelos Dent e Empírico para: ads (cima) e des (baixo) – classe A1.**



**Figura 5.25 - Curvas ajustadas dos valores estimados pelos modelos Dent e Empírico para: ads (cima) e des (baixo) – classe C.**

Verifica-se que os discos ao fim de cada quatro horas de adsorção (tempo de estabilização antes de variar a HR) ainda não esgotaram a sua capacidade de armazenamento de umidade, é possível identificar pelo declive constante, não se verificando uma tendência de patamar, concluindo que o tempo entre medições deveria ser maior.

As Tabela 5.23 e Tabela 5.24 indicam os valores dos parâmetros dos modelos ajustados.

**Tabela 5.23 - Parâmetros ajustados pelo modelo Dent – ensaio 2.**

	P1	P2	P3
A1 (ads)	<b>17,14</b>	<b>0</b>	<b>5,06</b>
C (ads)	<b>15,47</b>	<b>0</b>	<b>4,09</b>
A1 (des)	<b>12,98</b>	<b>1,12</b>	<b>0</b>
C (des)	<b>12,25</b>	<b>0,04</b>	<b>0</b>

**Tabela 5.24 - Parâmetros ajustados pelo modelo empírico – ensaio 2.**

	P1	P2	P3	P4
A1 (ads)	<b>9,51</b>	<b>220,09</b>	<b>0,33</b>	<b>0</b>
C (ads)	<b>16,36</b>	<b>295,17</b>	<b>2,55</b>	<b>900</b>
A1 (des)	<b>3,20</b>	<b>0</b>	<b>17,27</b>	<b>70,42</b>
C (des)	<b>3,64</b>	<b>0</b>	<b>20,09</b>	<b>77,26</b>

Os resultados da análise da variância estão resumidos na Tabela 5.25

**Tabela 5.25 - Análise de variância aos modelos aplicados - ensaio 2.**

	Classe A1			Classe C		
	SQ (total)	gl (total)	Pr	SQ (total)	gl (total)	Pr
<b>Dent_ads</b>	134,817	39	0,998	151,842	39	1
<b>Emp_ads</b>	134,634	39	1	153,907	39	0,982
<b>Dent_des</b>	73,179	29	0,849	97,509	29	0,962
<b>Emp_des</b>	78,889	29	1	103,490	29	1

Na Tabela 5.26 encontram-se tabelados os valores de humidade para o ensaio 2.

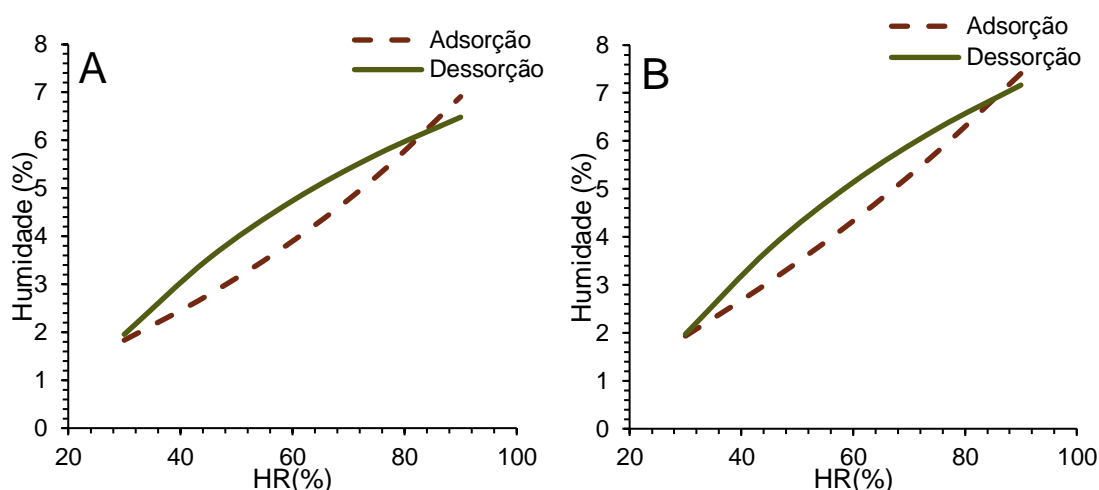
**Tabela 5.26 - Valores experimentais obtidos de humidade medida pelo aqua-boy – ensaio 2.**

Adsorção		
HR(%)	Classe A1	Classe C
<b>30</b>	2,13	2,21
<b>45</b>	2,25	2,65
<b>60</b>	3,98	4,39
<b>75</b>	5,53	5,86
<b>90</b>	6,79	7,33
Dessorção		
HR(%)	Classe A1	Classe C
<b>90</b>	6,43	7,03
<b>75</b>	5,73	6,37
<b>60</b>	4,87	5,40
<b>45</b>	3,38	3,40
<b>30</b>	2,00	2,08

Comparando o ensaio 2 com o 1 é possível constatar que o aumento em duas horas no tempo entre medições foi significativo, uma vez que no ensaio 2 para 45% de HR o disco já iniciou a humidificação o que para o ensaio 1 só ocorreu a partir de 60% de HR.

Observa-se como no ensaio anterior que as humidades no processo de adsorção são inferiores às obtidas para o processo contrário.

Observa-se na Figura 5.26 o efeito histerético entre os processos de adsorção e dessorção. Idealmente a curva de adsorção e de dessorção são coincidentes, fenómeno que não se verifica para o caso em estudo.



**Figura 5.26 - Isotérmicas de adsorção e dessorção a 40°C segundo o modelo empírico. (A) Classe A1 e (B) Classe C.**

A razão da histerese não se encontra ainda definida, sendo, contudo, admitido que deverá resultar da estrutura porosa dos materiais [14].

A importância da determinação das isotérmicas de adsorção/dessorção está na quantidade de informação que pode ser obtida por esta experiência, que pode ser utilizada para a escolha das condições de armazenamento e para resolver problemas de otimização de condições operatórias. O armazenamento à temperatura de 40°C (temperatura do armazém e do transporte nos meses de verão) e a humidades relativas abaixo de 40% os discos vão equilibrar a humidades  $\leq 2\%$ , que são valores abaixo da especificação pretendida para a sua correta utilização.

## 6 CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

### 6.1 CONCLUSÕES

A presente dissertação focou-se na influência da humidade na qualidade dos discos de cortiça. Esta característica condiciona fortemente o processo de produção de rolhas técnicas Twin-Top®, e leva a um aumento de consumo específico de cortiça e a problemas na escolha e reescolha dos discos.

Foram comparados 3 métodos de medição de teor de humidade na cortiça: dielétrico, balança e por secagem em estufa. Conclui-se que o método gravimétrico, isto é, por secagem em estufa é mais exato, pois as quantidades que definem esse teor são medidas diretamente. Por ser destrutivo, demorado e precisar de equipamento adicional como balança de precisão e, além disso demorar de 24 a 48 horas para se determinar a humidade, este método é recomendado apenas para estudos mais rigorosos. O método dielétrico é mais expedito e recomendado para utilização em controlo de processo, apresentando como principal desvantagem o facto da gama de trabalho começar nos 2%. O método dielétrico apresenta ainda as seguintes vantagens: o instrumento é portátil, efetua medidas não destrutivas, custo de medida é pequeno e, é de fácil aplicação. Por outro lado, possui as seguintes desvantagens: precisão relativamente menor do que o do método da estufa, baixa precisão para medidas acima do ponto de saturação das fibras. Além disso, as leituras podem ser afetadas pelos seguintes fatores: densidade, temperatura da amostra e condições atmosféricas. O estudo evidenciou que a humidade a ser medida tem influência na escolha do método a utilizar. No caso de uma gama de humidade baixa/média a correlação entre o método aqua-boy – estufa apresenta um coeficiente de 0,97 com um coeficiente de determinação de 0,95 enquanto que para a gama alta os valores dos coeficientes foram de 0,68 e 0,40, respetivamente. O mesmo acontece entre o método aqua-boy – balança, gama média/alta um coeficiente de correlação de 0,91 e de determinação de 0,82 enquanto que para a gama alta os valores dos coeficientes foram de 0,67 e 0,37. Conclui-se que para humidades altas o método aqua-boy não é viável e para resultados mais precisos deve recorrer-se a um método gravimétrico, como a estufa ou a balança.

O termograma de TGA da cortiça mostra que até aos 100°C toda a água é evaporada, que a cortiça é estável termicamente até 220°C, temperatura apontada como a de extração da suberina, reforçando a ideia da suberina ser o componente principal responsável pela alta resistência térmica.

O estudo preliminar efetuado na Amorim Florestal permitiu avaliar a humidade ao longo do processo de produção dos discos e destacar a de estufa como possível etapa crítica. As médias de humidade para as fases estudadas, brocagem, retificação, escolha e estufa foram 8,07, 8,38, 5,27 e 3,17%, respetivamente.

O método de medição escolhido a ser utilizado nas experiências ao longo deste estudo foi o aqua-boy, uma vez que é o método utilizado na fábrica e por ser o mais expedito.

Os discos ao longo do processo produtivo, durante o seu transporte entre fábricas e no seu armazenamento é colocado em condições que proporcionam a secagem dos mesmos. No verão as condições ambientais atingem valores de 40°C e 20% de HR, o estudo efetuado para essas condições revelam que a humidade, nestas condições, diminui atingindo valores de 2%, considerando que as condições ambientais em conjunto com o “efeito estufa” criado dentro do armazém pode atingir condições ainda mais extremas, a humidade dos discos atinge valores inferiores a 2%.

Na remoção do TCA a 70°C e 60% de humidade, os discos atingem uma humidade de equilíbrio de 4%, valor que decresce com o transporte e armazenamento em locais quentes e secos, mas como a etapa de remover o TCA é fulcral para a qualidade dos mesmos, deve-se atuar na humidificação após esta operação. As cinéticas de desumidificação revelaram que os discos rapidamente entram em equilíbrio com as condições a que estão expostos, logo a humidificação deve ser realizada pouco antes da sua utilização na colagem.

A solução para diminuir a influência das condições ambientais na humidade dos discos, é o armazenamento dos discos em armazéns climatizados. Em casos em que o teor de humidade do disco já comprometer a elasticidade e qualidade do mesmo, o disco deve ser humidificado, sendo que o estudo revelou que é necessária uma HR superior a 60% para humidades superiores a 4%.

## **6.2 PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO**

As propostas vão ser divididas em sugestões relativas a uma eventual continuação deste trabalho, de outras com carácter mais geral.

Para tal, no seguimento deste trabalho, é aqui proposto como trabalho futuro:

- Estudar a humidificação com os discos em condições aproximadas às reais, em que eles estão em palotes empilhados; o estudo efetuado na presente dissertação foi realizado humidificando os discos espaçados;
- Estudo completo da humidade dos discos: repetir a experiência realizada na Amorim Florestal de medir a humidade dos discos ao longo do processo de produção (brocagem, retificação, escolha, estufa), mas incluir as etapas do transporte e armazenamento na UI-Equipar até utilização dos discos.
- Estudo da influência da humidificação/desumidificação nas propriedades físico-mecânicas dos discos, realizar a humidificação e de seguida testar propriedades como compressão, torção.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APCOR, *Boletim estatístico*. 2016.
2. Associação Portuguesa da Cortiça. *Cortiça em Números*. 2015 Novembro 5, 2017]; Available from: <https://www.apcor.pt/media-center/estatisticas/>.
3. Amorim, *A arte da cortiça*. 2014.
4. Pereira, H., Tomé, M., , *Cork Oak*, in *Encyclopedia of Forest Sciences*. 2004. p. 613-620.
5. APCOR. 2017.
6. Silva, S.P., et al., *Cork: properties, capabilities and applications*. International Materials Reviews, 2013. **50**(6): p. 345-365.
7. Fortes, M.A., Rosa, M.,E. and Pereira, H., *A Cortiça*. IST Press, Lisboa, 2004.
8. Pereira, H., *Cork: Biology, Production and Uses*. 2007.
9. Cordeiro, N.M.N., *Fraccionamento da Cortiça e Caracterização dos seus Componentes. Estudo de Possibilidades de Valorização da Suberina*. 1998, Universidade de Aveiro.
10. Correia, D.S.S., *Estudo do processo de secagem e estabilização da cortiça*. 2012, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra.
11. Fonseca, M., F., P. de, *2,4,6 - triclóroanisol: validação do método de análise de adsorção e dessorção em rolhas de cortiça*. 2014, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
12. J. R. Gonzalez-Adrados, F.G.-F., J.L. Garcia de Ceca, M.J. Caceres-Esteban and M.C. Garcia-Vallejo, *Cork-wine interaction studies: liquid absorption and non-volatile compound migration*. International Science Vigne Vin, 2008: p. 161-166.
13. AMORIM. 2018; Available from: <https://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/>.
14. K., G.S.a.S., *Adsorption, surface area, and porosity*. Academic Press, 1991.
15. Fortes, M., *A non-equilibrium thermodynamics approach to transport phenomena in capillary-porous media with special reference to drying of grains and foods*. 1978, Faculty of Purdue University, United States of America.
16. Henriques, F., *Humidade em paredes*. 2007.
17. Mediterrânica, U.-U.d.F., *Guia de Comercialização de Cortiça no Campo*. 2013.
18. M. E. Rosa, a.M.A.F., *Water absorption by cork*. Wood and fiber science, 1993: p. 339-348.
19. Toledo, M., *Moisture Analyzer MJ33*. 2009.
20. Correia, J.M., *Avaliação da higroscopicidade de materiais correntes*. 2013, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa.
21. Şen, A., et al., *Study of thermochemical treatments of cork in the 150–400°C range using colour analysis and FTIR spectroscopy*. Industrial Crops and Products, 2012. **38**: p. 132-138.
22. Şen, A., et al., *Thermal behaviour of cork and cork components*. Thermochemica Acta, 2014. **582**: p. 94-100.
23. M. E. Rosa, M.A.F., *Thermogravimetric analysis of cork*. Journal of Materials Science Letters, 1988: p. 1064-1065.
24. R.M.C., A.J.R.G.a.H., *Variación de la humedad de equilibrio del corcho con la humedad relativa. Modelos de regresión no lineal para las isotermas de adsorción*. 1994: p. 199-209.





# ANEXOS

## ANEXO I. FLUXOGRAMA: PRODUÇÃO DOS DISCOS E DAS ROLHAS TT

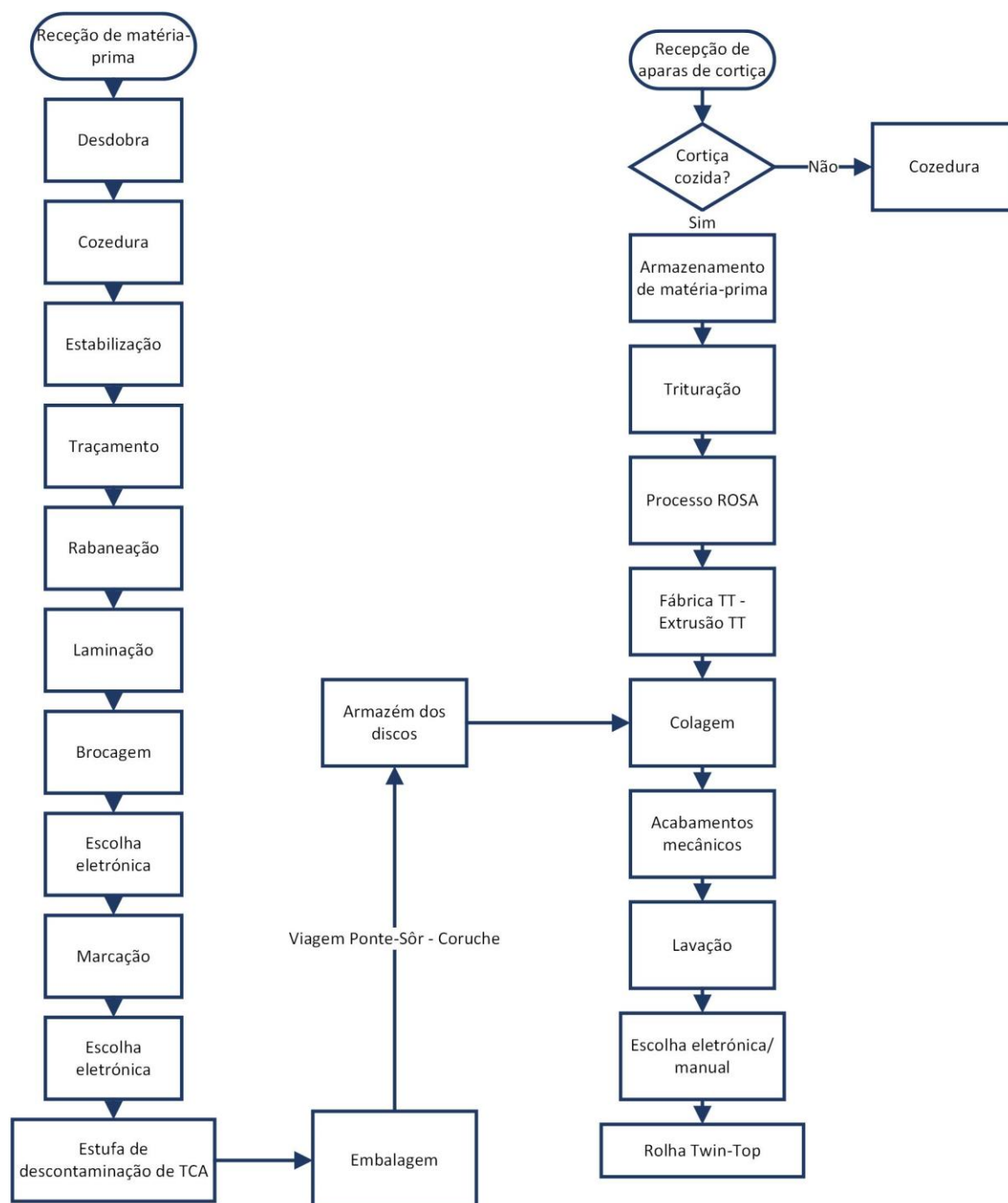


Figura A.1 - Fluxograma da produção dos discos e das rolhas TT.

## ANEXO II. TERMOGRAMAS: AMOSTRA CORTIÇA, CORTIÇA COM BARRO E CORTIÇA COM PREGO

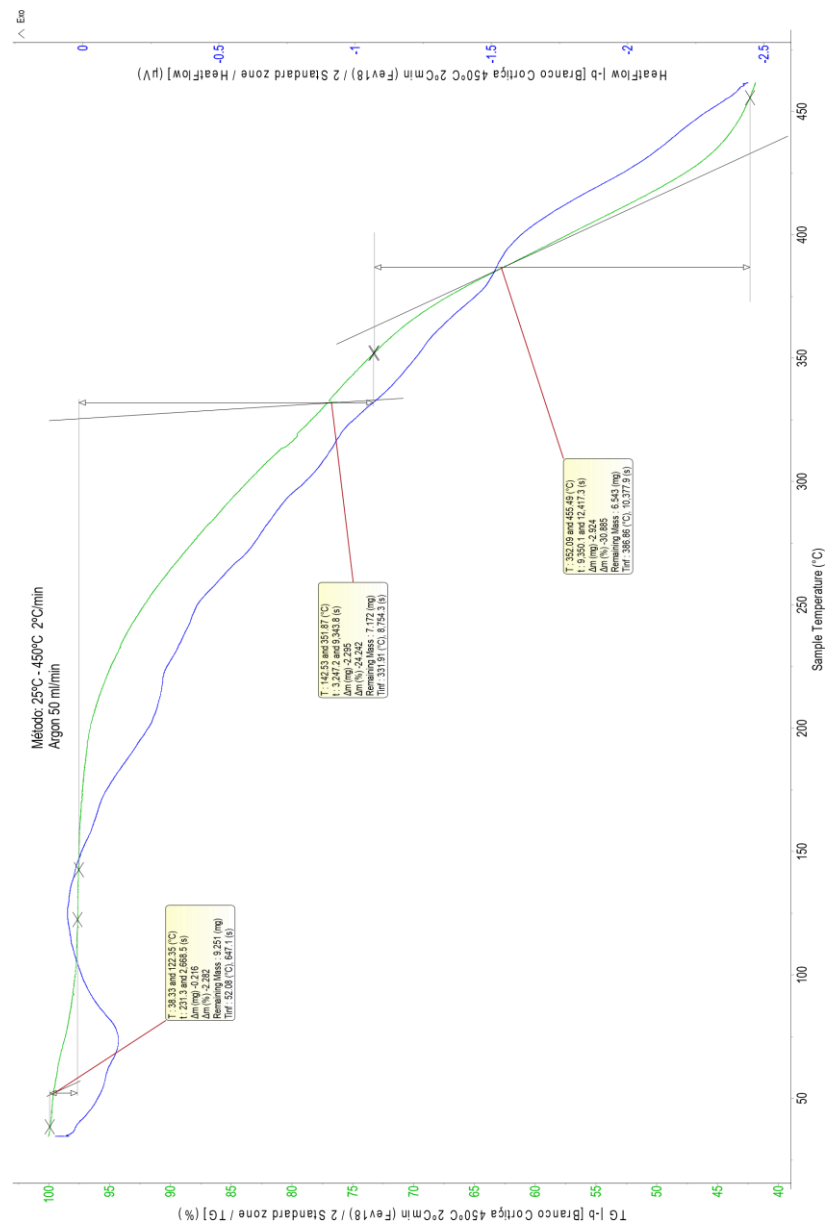


Figura A.2 - Termograma TGA/DSC - amostra cortiça.

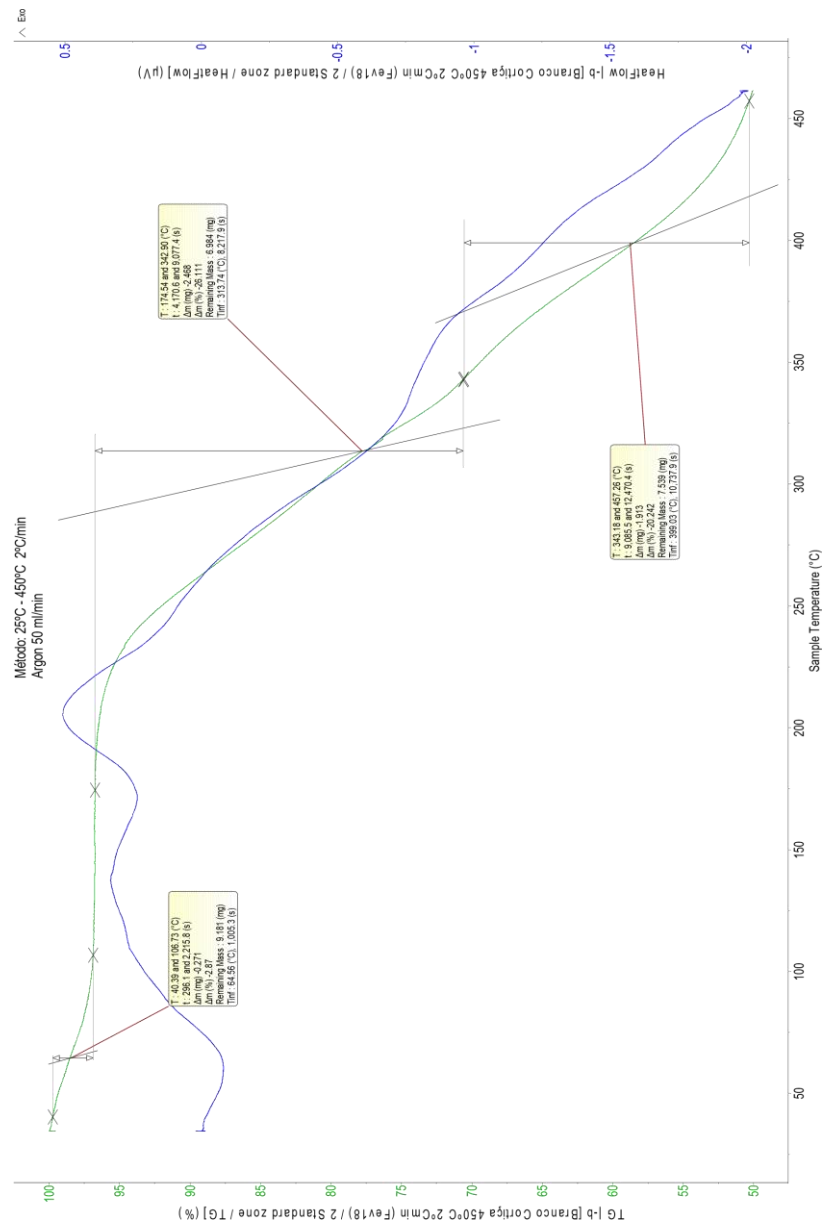
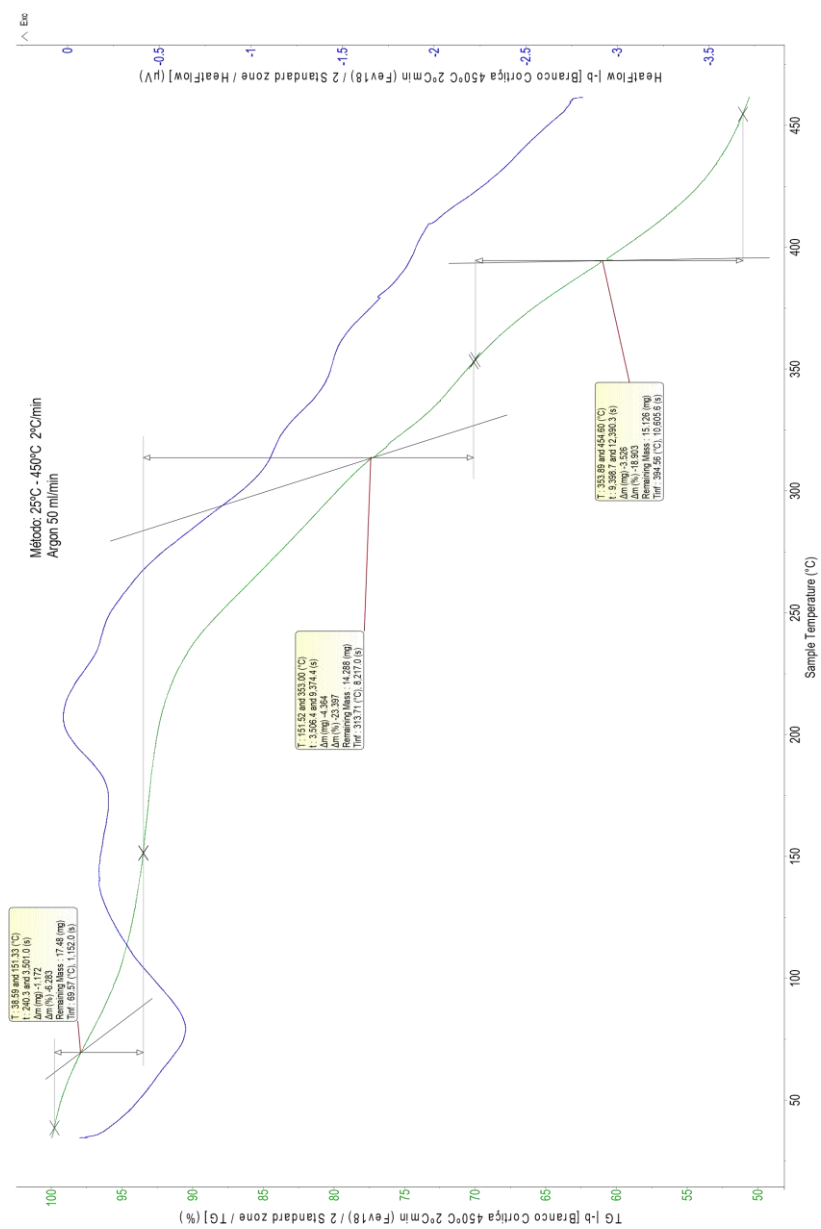


Figura A.3 - Termograma TGA/DSC - amostra cortiça com barro.



**Figura A.4 - Termograma TGA/DSC - cortiça com prego.**

### ANEXO III.

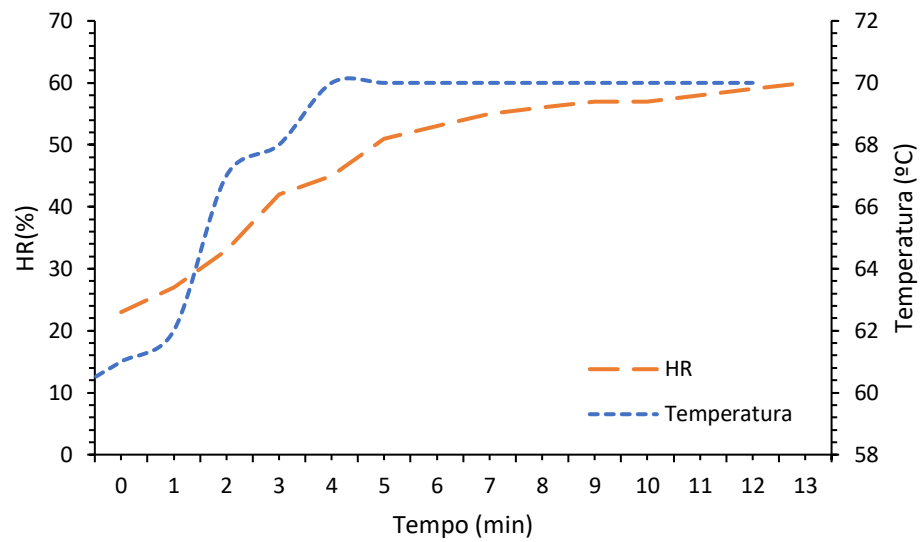


Figura A.5 - Variação das condições T,HR na abertura da câmara - ensaio a 70°C,60%.

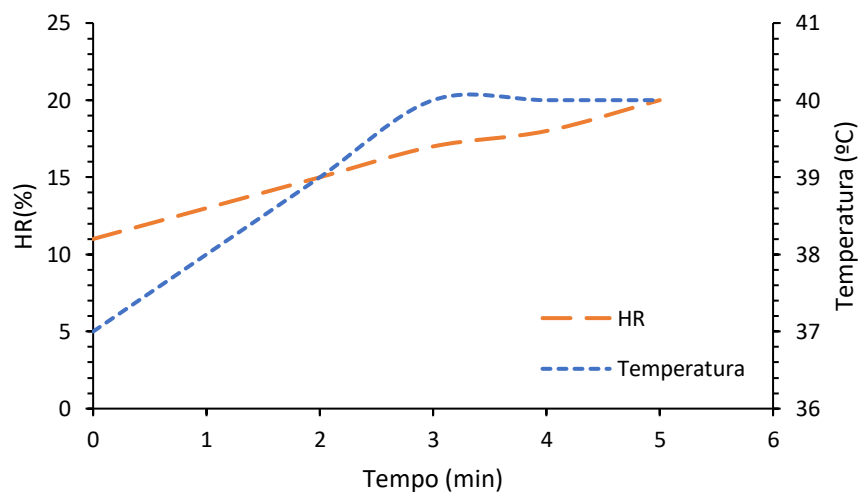
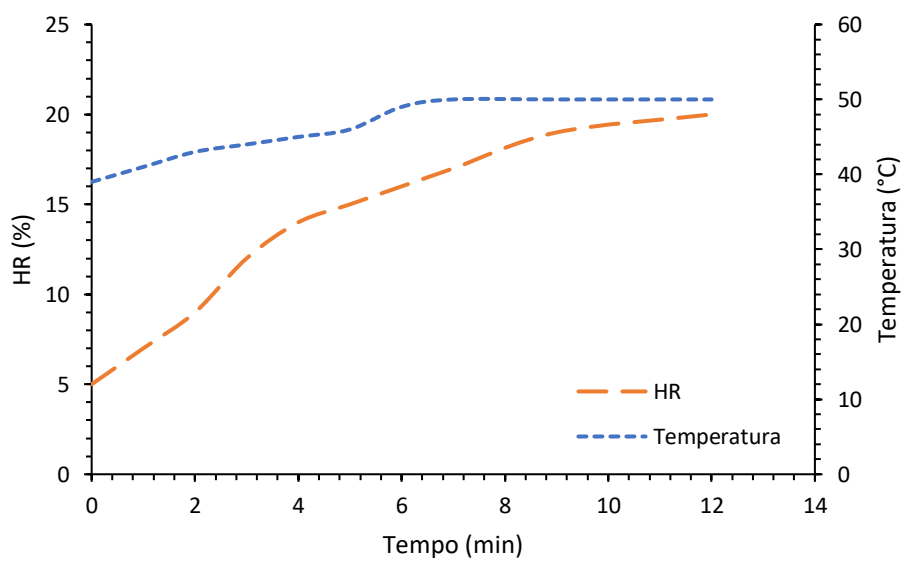
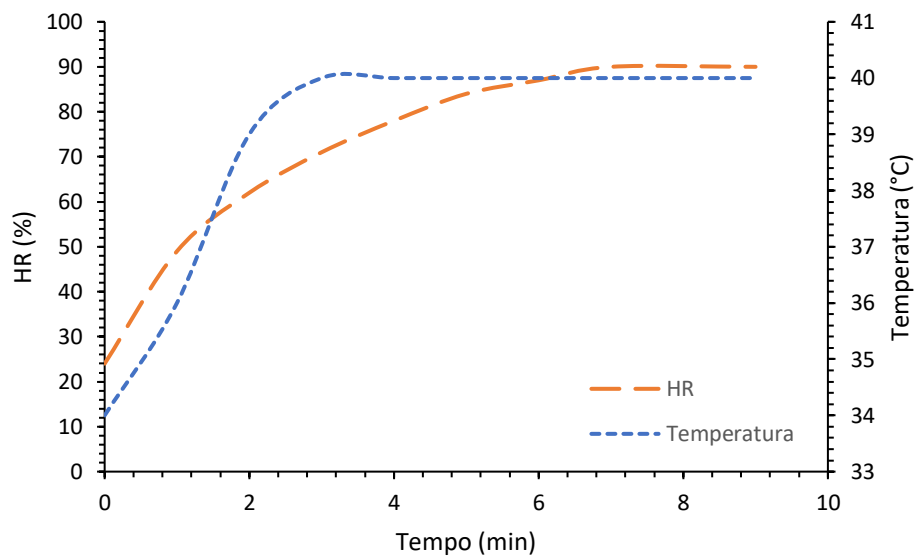


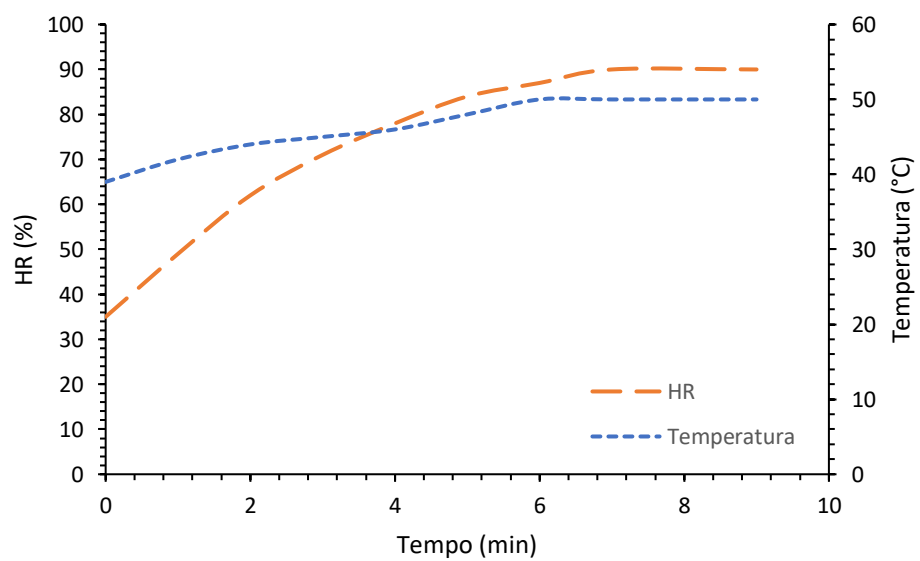
Figura A.6 - Variação das condições T,HR na abertura da câmara - ensaio a 40°C, 20%.



**Figura A.7 - Variação das condições T,HR na abertura da câmara - ensaio a 50°C, 20%.**



**Figura A.8 - Variação das condições T,HR na abertura da câmara - ensaio a 40°C e 90% HR.**



**Figura A.9 - Variação das condições T,HR na abertura da câmara - ensaio a 50°C e 90% HR.**

## ANEXO IV.

**Tabela A.1 - Humidade calculadas pelas massas nas condições de 40°C e 20% de HR: humidade inicial baixa e humidade inicial alta.**

tempo (h)	Humidade disco (%)			
	Classe A1 Hbaixa	Classe A1 Halta	Classe C Hbaixa	Classe C Halta
3	2,44	3,32	2,14	5,14
6	2,06	7,24	3,03	3,49
9	1,24	1,99	2,82	3,55
12	2,84	3,17	2,73	3,35
24	2,81	3,16	1,76	5,38

**Tabela A.2 - Humidade calculadas pelas massas nas condições de 40°C e 90% de HR.**

tempo (h)	Humidade disco (%)	
	Classe A1	Classe C
1,5	2,73	2,81
3	3,39	3,28
4,5	3,37	3,64
6	3,46	3,75
7,5	3,96	3,67
9	4,35	4,20
10,5	4,44	4,06
24	4,39	4,14

**Tabela A.3 - Humidade calculadas pelas massas nas condições de 50°C e 90% de HR.**

tempo (h)	Humidade disco (%)	
	Classe A1	Classe C
1,5	3,07	3,61
3	4,08	3,69
4,5	3,62	5,15
6	4,48	5,46
7,5	4,66	5,28
9	5,84	6,11
10,5	4,81	5,51
24	4,35	4,80



**Tabela A.4 - Humidade calculadas pelas massas nas condições de 70°C e 60% de HR.**

<b>tempo (h)</b>	<b>Humidade disco (%)</b>	
	<b>Classe A1</b>	<b>Classe C</b>
1,5	0,60	1,51
3	1,01	1,66
4,5	0,48	1,83
6	0,33	1,76
7,5	0,39	1,54
9	0,67	1,67
24	0,67	1,96

## ANEXO V.

Tabela A.5 - Humidades obtidas pela medição de massa: ensaio higroscópico 1.

Adsorção		
HR(%)	Classe A1	Classe C
20	2,86	2,08
30	2,91	3,39
40	1,52	2,55
50	1,40	2,21
60	0,76	1,17
70	0,08	0,50
80	0,40	1,07
90	2,30	1,69
Dessorção		
HR(%)	Classe A1	Classe C
90	2,30	1,69
80	2,00	1,31
70	0,96	0,47
60	0,79	0,84
50	0,43	0,35
40	0,55	0,87
30	0,85	1,47
20	1,87	3,24

Tabela A.6 - Humidades obtidas pela medição de massa: ensaio higroscópico 2.

Adsorção		
HR(%)	Classe A1	Classe C
30	1,23	2,21
45	0,66	1,44
60	1,19	0,86
75	1,76	4,08
90	3,60	6,79
Dessorção		
HR(%)	Classe A1	Classe C
90	2,88	3,01
75	2,26	1,96
60	0,78	0,72
45	0,63	1,65
30	1,23	2,21